



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM REAKCÍ KYSLÍKU A OZÓNU NA POVRCHU
KONSTRUKČNÍCH MATERIÁLŮ**

STUDY OF OXYGEN AND OZONE REACTIONS ON THE SURFACE OF CONSTRUCTION MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Anežka Krzyžanková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1615/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Anežka Krzyžanková**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium reakcí kyslíku a ozónu na povrchu konstrukčních materiálů

Zadání diplomové práce:

- Studium reakcí kyslíku a ozónu na povrchu konstrukčních materiálů.
- Plazmochemická generace a technologické aplikace ozónu.
- Stanovování a monitorování koncentrace ozónu v experimentálním zařízení.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Anežka Krzyžanková
student(ka)

doc. Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na prostudování reakcí ozonu a kyslíku s různými konstrukčními materiály. Ozon jakožto nestabilní plyn má tendenci podléhat samovolnému rozkladu, který může být urychlen reakcí s jinými látkami. Cílem této práce je zjistit průběh tvorby a zániku ozonu při kontaktu s různými látkami. Ozon je hojně využíván především díky svým dezinfekčním účinkům. Proto sledování těchto reakcí je přínosné pro volbu materiálu ozonizátoru, či jeho příslušenství. V teoretické části této práce jsou popsány důležité vlastnosti ozonu, možnosti využití tohoto plynu, různé metody generace, vlivy příměsí plynů a teploty na generaci a rozklad, metody stanovení koncentrace a povrchové reakce. V experimentální části byla pro silikonový a teflonový materiál sledována závislost vzniku ozonu na velikosti reakčního prostoru. Délka hadic byla 20–50 cm s vnitřním průměrem u teflonového materiálu 6 mm a u silikonového 7,99 mm. Dále byly pro silikon prováděny experimenty, u kterých byl sledován vznik ozonu s použitím kyslíku a s příměsí argonu jakožto pracovními plyny. V třetí sérii experimentů byl prozkoumán vznik a zánik ozonu v závislosti na změně reakční doby. V tomto experimentu bylo pracováno s keramickým materiálem o dvou různých vnitřních průměrech a dále s mosazným a nerezovým materiálem. Materiály byly konstruovány do trubiček o stejné délce 54 cm. Generovaný ozon z kyslíku byl uzavřen v příslušné reakční trubičce a byl sledován úbytek (zánik). Posledním experimentem byl sledován průběh vzniku ozonu v křemenné kyvetě v závislosti na reakční době a na složení pracovního plynu. Množství vzniklého ozonu bylo ve všech případech stanovováno pomocí absorpční spektrometrie. Během působení výboje systémem protékal ozon, který se adsorboval na povrch materiálu. V uzavřeném reakčním prostoru se nacházela směs plynů (adsorbovaný ozon, kyslík a argon v různých poměrech). Ke vzniku ozonu docházelo na povrchu materiálu. Adsorbovaný ozon se rozložil na molekulární a atomární kyslík, který dále reagoval s molekulou kyslíku z reakčního objemu. Ze získaných dat byla zjištěna reakční doba, pro kterou byla koncentrace vzniklého ozonu maximální. Pro většinu materiálů byla tato reakční doba okolo 6 minut.

KLÍČOVÁ SLOVA

ozon, generace ozonu, absorpční spektrometrie, povrchové procesy

ABSTRACT

This master's thesis deals with the study of the reactions of the ozone and oxygen with various construction materials. Ozone as an unstable gas tends to decompose spontaneously and this process can be accelerated by reaction with other substances. The aim of this work is to determine the course of ozone's formation and its depletion in after the contact with various substances. Ozone is widely used mainly due to its disinfecting effects. Therefore, the monitoring of these reactions is beneficial for the choosing of ozonizer's material or its accessories. The theoretical part of this work describes the important properties of the ozone, the possibilities of using this gas, various methods of its generation, the influence of gas admixtures and a temperature on its generation and decomposition, the methods of determining the concentration and surface reaction. The dependence of ozone's formation on the size of the reaction space was monitored for either the silicone and Teflon material in the experimental part of the thesis. The length of the hoses was 20-50 cm and the diameter of the inner space was 6 mm for Teflon and 7,99 mm for a silicone. Furthermore, other experiments were performed for the silicone material, where the formation of the ozone was monitored while the oxygen and argon were being used as working gases. The formation and the depletion of the ozone depending on the changes of reaction time were investigated in the third series of experiments. We worked with a ceramic material with two different inner diameters and also with a brass and a stainless steel material in this experiment. The materials were constructed as the tubes of the same length of 54 cm. The ozone generated from the oxygen was enclosed into the reaction tube and the depletion was monitored. The last experiment was focused on the monitoring of the course of ozone's formation in a quartz cuvette influenced by the reaction time and the composition of the working gas. The amount of generated ozone was determined by absorption spectrometry in the all studied cases. The ozone flowing through the system was adsorbed by the surface of the material during the discharge. A mixture of gases (the adsorbed ozone, the oxygen and the argon in various ratios) was present in the sealed reaction space. The Ozone was formed on the surface of the material. The adsorbed ozone decomposed into a molecular and an atomic oxygen. The atomic oxygen reacted with the oxygen molecule occurring in the reaction space. The reaction time leading to the biggest obtained concentration of generated ozone was determined by the experimental data. For most of the materials, the reaction time was about 6 minutes.

KEY WORDS

ozone, ozone generation, absorption spektrometry, surface processes

KRZYŽANKOVÁ, Anežka. *Studium reakcí kyslíku a ozónu na povrchu konstrukčních materiálů*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131418>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Věra Mazánková.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce doc. Mgr. Věře Mazánkové, Ph.D. za veškerou pomoc, věnovaný čas, trpělivost, cenné rady a vstřícnost při odborném vedení práce. Mé poděkování také patří prof. RNDr. Davidovi Truncovi, CSc. za pomoc při zpracovávání výsledků. A v neposlední řadě děkuji své rodině a příteli za jejich podporu po celou dobu studia.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Ozon	8
2.1.1	Vlastnosti ozonu	8
2.1.2	Využití ozonu	11
2.2	Mechanismy generace ozonu	12
2.2.1	Generace dielektrickým bariérovým výbojem	12
2.2.2	Generace korónovým výbojem	15
2.2.3	Elektrolytická generace ozonu	17
2.3	Podmínky ovlivňující generaci ozonu	18
2.3.1	Vliv příměsí plynu	18
2.3.2	Vliv teploty	20
2.4	Stanovení koncentrace ozonu	21
2.4.1	Chemické metody	21
2.4.2	Fotochemické metody	22
2.5	Katalytické a povrchové reakce	24
2.5.1	Langmuir-Hinshelwood mechanismus	25
2.5.2	Eley-Rideal mechanismus	27
2.6	Reakce ozonu na pevných površích	28
2.6.1	Kovy a oxidy kovů	28
2.6.2	Plasty a kaučuk	28
2.6.3	Sklo a keramika	29
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1	Instrumentace	31
3.2	Metodika experimentů	33
3.2.1	Vznik ozonu v závislosti na velikosti reakčního povrchu	34
3.2.2	Vznik ozonu v závislosti na pracovním plynu	34
3.2.3	Vznik a zánik ozonu v závislosti na reakční době	34
3.2.4	Časové rozlišení měření v kyvetě	35
4	VÝSLEDKY	36
4.1	Vznik ozonu v závislosti na velikosti reakčního povrchu	36
4.2	Vznik ozonu v závislosti na pracovním plynu	39
4.3	Vznik a zánik ozonu v závislosti na změně reakční doby	41
4.4	Průběh vzniku ozonu	44
4.5	Teoretický model	47
5	ZÁVĚR	50
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	52
7	SEZNAM POUŽÍVANÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	58
8	PŘÍLOHY	59

1 ÚVOD

Ozon je obecně znám jako plyn přirozeně se vyskytující v atmosféře, kde vytváří ozonovou vrstvu. Díky ní je Země chráněna před nebezpečným UV zářením. Využití ozonu v praxi je rozmanité.

V průmyslových odvětvích se v posledních letech výrazně zvýšil zájem o aplikaci ozonu. Jeho silnými oxidačními účinky dokáže likvidovat nejrozličnější vysokomolekulární látky, organické sloučeniny, síru, železo a spoustu dalších. Díky svým mikrobiocidním účinkům zaručuje s vysokou efektivitou usmrcení téměř všech známých bakterií, plísní a virů, včetně v dnešní době sledovaného koronaviru SARS-CoV-2. Proto je hojně využíván k dezinfekci vzduchu v různých prostorech. Ve zdravotnictví má mimo jiné své uplatnění při ozonové terapii, kdy je aplikován při poruše prokrvení či aktivaci imunitního systému. Největší prioritou je použití ozonu při úpravách pitných, užitkových a odpadních vod. V porovnání s jinými dezinfekčními prostředky má ozon značně vyšší oxidační potenciál. Je tedy reaktivnější a rozklad složek probíhá i při pokojové teplotě. Výhodou je, že rozkladem ozonu vzniká pouze kyslík. Naopak při použití prostředků obsahující chlór mohou vznikat škodlivé trihalomethany.

Využití ozonu je v dnešní době velmi široké a ve všech případech je důležité zajistit nejefektivnější generaci ozonu. Ozon je velice nestálý plyn a snadno podléhá rozkladu, především když má možnost reagovat s jinou látkou či povrchem. Z tohoto důvodu jsou využívány generátory přímo v místě aplikace. Ozon je nejčastěji vyráběn pomocí elektrického výboje, konkrétněji za použití dielektrického bariérového výboje při atmosférickém tlaku. Mezi další způsoby patří generace fotochemickou metodou, chemickou, termální nebo elektrolytickou metodou. Mezi jednotlivými metodami jsou rozdíly jak ve výsledném množství vyprodukovaného ozonu, tak v energetické náročnosti.

Samotnou generaci a rozklad ozonu ovlivňují okolní podmínky. Především teplota má značný vliv na rozklad, který probíhá heterogenními reakcemi na stěnách reaktoru a se zvyšující teplotou se efektivita těchto procesů zvyšuje. Studie prokazují vliv příměsí inertních plynů na generaci ozonu. Pro výrobu ozonu v mobilních zařízeních bývá používán kyslík či vzduch. V průmyslu mohou být pro efektivnější generaci využívány směsi kyslíku a vzácných plynů. Je však důležité odstranit případné nečistoty obsažené v plynech. Například přítomná vlhkost napomáhá ke korozi generátoru. Filtry umístěny před vstupem do generátoru odstraňují přítomné nečistoty i vlhkost.

Práce se zabývá reakcemi ozonu a kyslíku s konstrukčními materiály, přesněji studuje povrchové reakce. V experimentální části je sledován silikonový, teflonový, keramický, mosazný a nerezový materiál.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Ozon

Roku 1783 chemik Van Marum si povšimnul, že vzduch okolo elektrostatického přístroje měl výrazný a charakteristický zápach po vystavení průchodu série elektrických jisker. Dalším krokem k objevu byl rok 1801, kdy Cruickshank upozornil na to, že kyslík při elektrolytickém rozkladu zředěných kyselin produkuje obdobný zápach. Až kolem roku 1840 německý chemik Schönbein identifikoval a pojmenoval doposud neznámou chemickou látku při experimentu s pomalou oxidací bílého fosforu při elektrolýze vody. Pojmenování ozon vychází z řeckého slova „ozeiz“, což znamená „páchnoucí“. I když nedokázal určit složení látky, jeho hypotéza byla, že aktivní kyslík vzniká rozbitím neutrální molekuly kyslíku pomocí svého elektrického izomeru „antozonem“ [1].



Tímto došlo k rozdělení peroxidů na dvě skupiny (ozonidy a antozonidy) podle rovnice (1). Další vědec Williamson navrhl, že se jedná o plynný peroxid vodíku a Baumert považoval ozon za oxidovanou formu peroxidu vodíku čili H_2O_3 [1].

Přesnou strukturu však popsali až Tait, Andrews a Soret. Dokázali svým experimentem, že alotrop představoval zkondenzovanou formu kyslíku. Trubice, která byla připojena k manometru kyseliny sírové a zároveň obsahovala plynný kyslík, byla vystavena působení jiskrového výboje. Došlo ke objemové kontrakci na manometru. Při následném ohřevu 270 °C byl ozon degradován a plynná směs obsadila tak svůj počáteční objem. Soret plynnou směs ponechal vystavenou terpentýnu a sledoval další kontrakce objemu. Díky tomuto experimentu dospěl k závěru, že molekula ozonu je složena ze tří atomů kyslíků, kdy se tři objemy kyslíku spojují pro vznik dvou objemů ozonu,

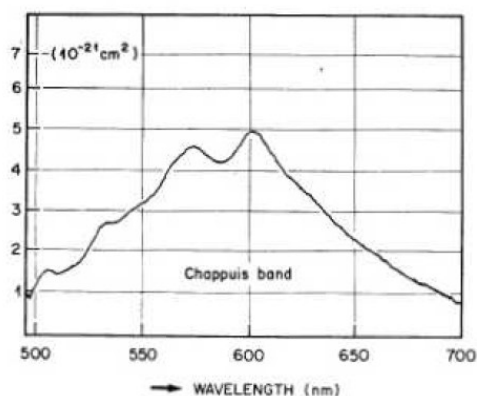


neboť objemová kontrakce je rovna jedné třetině konverze kyslíku na ozon, který je následně absorbován terpentýnem [1].

2.1.1 Vlastnosti ozonu

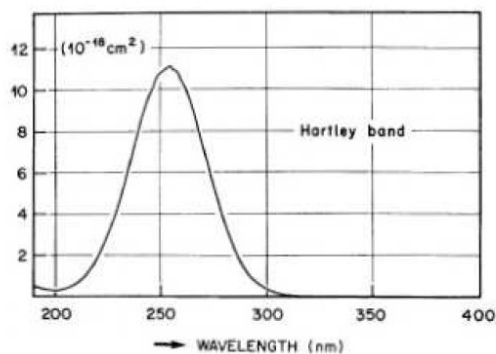
Ozon se přirozeně vyskytuje ve stratosféře ve výšce 25–30 km nad Zemí. UV záření je ozonovou vrstvou absorbováno a chrání Zemí před jeho dopadem. Minimální koncentrace ozonu jsou obsaženy i ve vzduchu, který běžně dýcháme. Přirozeně se vyskytuje hlavně v horských oblastech, u moře nebo ve vzduchu při letní bouřce. Jeho přítomnost lze cítit charakteristickou vůní. Tato vůně je patrná již při koncentracích 0,012 ppm [2; 3].

Jedná se o alotropickou modifikaci kyslíku. Ozon je diamagnetický plyn, těžší než vzduch. Za normálních podmínek (20 °C, 101,325 kPa) je namodralý plyn a při ochlazení na teplotu varu –111,9 °C kondenzuje na tmavě modrou až černou kapalinu. Dosažením teploty –192,5 °C vznikají modré až fialové krystaly. Zbarvení je dáno absorpčním pásem v červené oblasti spektra (500 až 700 nm) tzv. *Chappuisův pás* (obrázek 1) [2; 1].



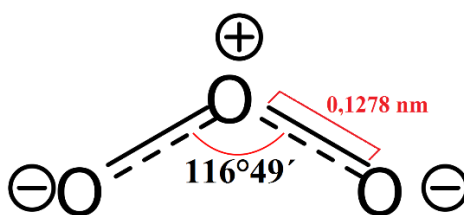
Obrázek 1 Chappuisův pás absorpčního spektra ozonu [4]

V oblasti vlnových délek 200 až 300 nm se dále nachází *Hartleyův pás* (obrázek 2), kde je výrazné maximum při 254 nm. Tato změna intenzity absorpce je sledována při provádění měření v experimentální části [2].



Obrázek 2 Hartleyův pás absorpčního spektra pro ozon [4]

Molekula ozonu je lomená, kde vazebný úhel je $116^{\circ}49' \pm 30'$ a délka vazby odpovídá $0,1278 \pm 0,0003$ nm (obrázek 3). Vazbu tvoří dvě σ vazby a delokalizované π elektrony [2].



Obrázek 3 Struktura ozonu [5]

Ve vodě je málo rozpustný, naopak v inertních nepolárních rozpouštědlech (např. tetrachlormethan, fluorovodík) se rozpouští velice snadno. Jeho skladování je velmi obtížné, neboť je vysoce nestabilní. Proto je vyráběn přímo v místě aplikace pomocí různých generátorů. Poločas rozpadu za normálních podmínek se pohybuje kolem 45 minut. Rozklad se urychlí působením různých faktorů, jako jsou například katalyzátory, přítomnost UV záření a zvýšená teplota [2].

Ozon je velmi reaktivní a má silně oxidační účinky. Další fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1:

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti ozonu [6]

	Molární hmotnost [g·mol ⁻¹]	47,998
	Teplota varu [°C]	-111,9
	Teplota tuhnutí [°C]	-192,5
	Rozpustnost ve vodě [g/100 ml]	105,0
Kapalná fáze (101 325 Pa, -111,9 °C)	Výparné teplo [kJ·kg ⁻¹]	316,3
	Hustota [kg·m ⁻³]	1358
Plynná fáze (101 325 Pa, 0 °C)	Měrný objem [m ³ ·kg ⁻¹]	0,519
	Měrná tepelná kapacita [kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	0,039
	Hustota [kg·m ⁻³]	2,141
Trojný bod	Teplota [°C]	-192,5
	Tlak [Pa]	0,735
Kritický bod	Teplota [°C]	-12,2
	Tlak [kPa]	5,573
	Hustota [kg·m ⁻³]	539,3

Ozon se řadí mezi vysoce toxické látky. Při dlouhodobém vystavování vyšších koncentrací ozonu ve vzduchu se mohou objevit zdravotní potíže (bolest hlavy, pálení očí, kašel). Extrémní koncentrace nad 21000 µl·m⁻³ a delší doba expozice způsobují až bezvědomí případně krvácení do plic a následně smrt [5].

Zemská atmosféra je tvořena 5 vrstvami: troposféra, stratosféra, mezosféra, ionosféra a exosféra. Maximální koncentrace je zhruba ve 25–30 km nad zemským povrchem. Tato vrstva je často označována jako ozonová a chrání Zemi před škodlivými UV B paprsky. Vlivem působení UV záření na molekulární kyslík dochází ke vzniku ozonu. Dochází ke štěpení vazby a vzniklý atomární kyslík (silně reaktivní) interaguje s další molekulou kyslíku za vzniku tříatomové molekuly ozonu. Molekula ozonu snadno absorbuje energii jiného UV-fotonu a následuje degradace ozonu. Výsledkem je snížená energie procházejícího UV záření. Udržuje se tak přirozená rovnováha, kterou zásadně narušují chloroflourouhlovodíky. Blokují reakce, které vedou ke vzniku ozonu. Tyto uhlovodíky, známe též jako freony, jsou vysoce stabilní molekuly a nereagují v nižší atmosféře. Dostávají se tedy do stratosféry, kde vlivem působení UV záření dochází k porušení jejich vazeb a následné uvolňování volných atomů chlóru [7; 3; 2]. Následně dochází k rozkladu ozonu reakcí:



a poté volné atomy kyslíku reagují s ClO podle rovnice:



Uvolněný atom chlóru opět reaguje s další molekulou ozonu a cyklus se opakuje jako v rovnici (3–4). Freony byly využívány jako hnací plyny v aerosolech a jako chladicí média

v chladničkách či klimatizacích. Byl však stanoven tzv. Montrealský protokol roku 1987, ve kterém bylo radikální omezení používání těchto látek. Úbytkem ozonové vrstvy došlo ke zvýšenému dopadu UV záření a ovlivnil tak celkovou vegetaci [8; 9].

Nad zemským povrchem do výšky 10 km se nachází troposféra. Troposférický ozon vzniká díky fotochemickým reakcím, kdy dochází ke společnému působení slunečního záření, oxidů dusíku a těkavých organických látek. Zdrojem těchto látek jsou především výfukové plyny, emise z průmyslové výroby a spalování fosilních paliv [5; 10].

2.1.2 Využití ozonu

Ozon má rozsáhlé průmyslové využití díky silným oxidačním vlastnostem. Zejména jeho dezinfekční účinky mají uplatnění při čištění nejrůznějších pevných materiálů, vody nebo vzduchu. Patří mezi nejúčinnější prostředky oxidace ve vodárenství. Likviduje vysokomolekulární sloučeniny, toxické aromatické látky, chlorované bifenylly, kyanidy, železo atd. Inhibuje nejrůznější virová, bakteriální či mykotická onemocnění. Slouží k aktivaci imunitního systému a celkově je znatelně využíván v medicíně [11].

Zařízení pro generaci ozonu pomáhají především při čištění odpadních vod a při jejím opětovném využití v domácích, komunálních a průmyslových odpadních systémech. Ozon jakožto dezinfekční činidlo má několikanásobné účinky v porovnání s chlórem. Zatímco chlór reaguje s organickými materiály a tvoří nebezpečné látky pro život, ozon tyto látky oxiduje a rozkládá. Nespotřebovaný ozon podléhá samovolnému rozkladu a nezanechává po působení žádné toxické zbytky. Další nevýhodou při použití chlóru je jeho uvolňovaná toxická forma a následný vznik trihalomethanů. Tyto látky mohou způsobit riziko v podobě dlouhodobé toxicity. Kombinace UV záření, peroxidu vodíku či oxidu titaničitého s aplikací ozonu má nejefektivnější průběh při čištění vod. V důsledku těchto kombinací vznikají hydroxylové radikály, které následně oxidují všechny látky, jelikož jejich reakce není selektivní. Další výhodou je nízká časová náročnost. Ozon dokáže v krátkém čase a zároveň při nízkých koncentracích kvalitní dezinfekci. Nižší koncentrace ozonu jsou v porovnání s koncentracemi látek na bázi chlóru. Ozon může být použit pouze jako primární dezinfekční činidlo, a proto jsou ozonizace spojeny s aplikací sekundárního činidla například na bázi chlóru v nižších koncentracích. Reakce ozonu s anorganickými sloučeninami je velice rychlá a většinou je zapotřebí následná filtrace sraženin. Rychlost však závisí na složitosti struktury a na pH vody [11; 12; 13].

Ozonizace je především řazena na samotném začátku úpravy vody a je často nazývána preozonizace. Jejím hlavním úkolem je eliminace anorganických látek, zápachu, chuti a suspendovaných látek. Dochází zde i k degradaci organických látek, inaktivaci mikroorganismů a ke koagulaci. Dalším možným zařazením ozonizace je po sedimentaci a před filtrací. Toto zařazení napomáhá k degradaci mikropolutantů, odstranění prekurzorů tvorby trihalogenmethany. Vlivem působení ozonu dochází ke strukturním přeměnám složitých organických látek na jednodušší molekuly, které jsou lépe biodegradabilní. Pro odstranění těchto látek je zařazena biofiltrace (písek, aktivní uhlí) [11; 12; 13].

Ozonové technologie jsou hojně využívány i při úpravě plaveckých bazénů a zvyšují tak úroveň hygienického zabezpečení. Účelem těchto technologií je snížení koncentrace vedlejších produktů chlorace, které ovlivňují lidské zdraví. Odstraní také „chlorový“ zápach a zabrání dýchacím potížím či dráždění očí, sliznic a pokožky. Další výhodou je zvýšení průzračnosti vody a snížení koroze bazénů [14].

V dnešní době je využíváno mobilních ozonizátorů k dezinfekci společných prostorů a různých zařízení. Vzduch se zápachem má nižší obsah kyslíku, protože reaguje s původci zápachu. Nežádoucí zápach je velmi oxidační, proto dobře reaguje s ozonem. Dochází k likvidaci bakterií, kvasnic a virů. Ozon je ideálním dezinfekčním prostředkem pro automobily, veřejné místnosti, především zdravotnické místnosti (čekárny, lékárny, ambulance) [11].

2.2 Mechanismy generace ozonu

V přírodě se ozon vytváří elektrickými výboji (například bleskem) nebo působením UV záření. Technický ozon lze syntetizovat z čistého kyslíku různými metodami. Nedílnou součástí generace ozonu je přítomnost atomárního kyslíku. Jednotlivé metody se tedy liší typem použité energie, která vede k rozštěpení vazby molekulárního kyslíku [15].

Pro samotnou generaci ozonu platí následující reakce:

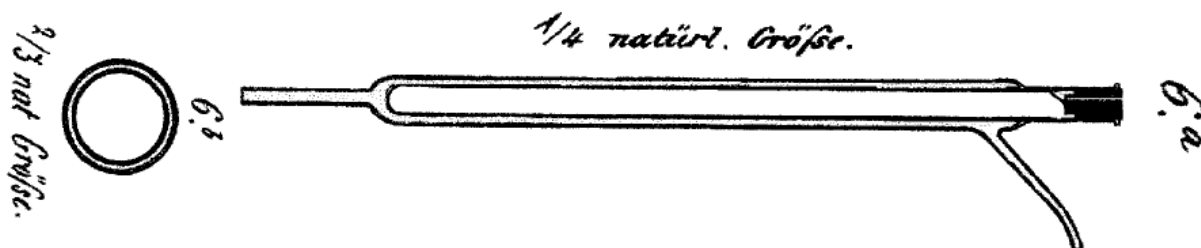


Molekula kyslíku vstřebává energii a vzniká atomární kyslík v základním nebo excitovaném stavu (5). Vzniklý atomární kyslík je extrémně reaktivní a nelze ho izolovat. Písmeno *M* v rovnici (6) představuje tzv. kolizního partnera, který absorbuje přebytečnou energii a zahřívá se. Většinou se jedná o další molekulu kyslíku. Další možností je molekula dusíku, pokud je ozon generován ze vzduchu [15].

Generace lze provést několika způsoby, jako je výroba elektrickým výbojem (bariérový, korónový, aj.), fotochemickou metodou, chemickou metodou, termickou metodou nebo elektrolýzou.

2.2.1 Generace dielektrickým bariérovým výbojem

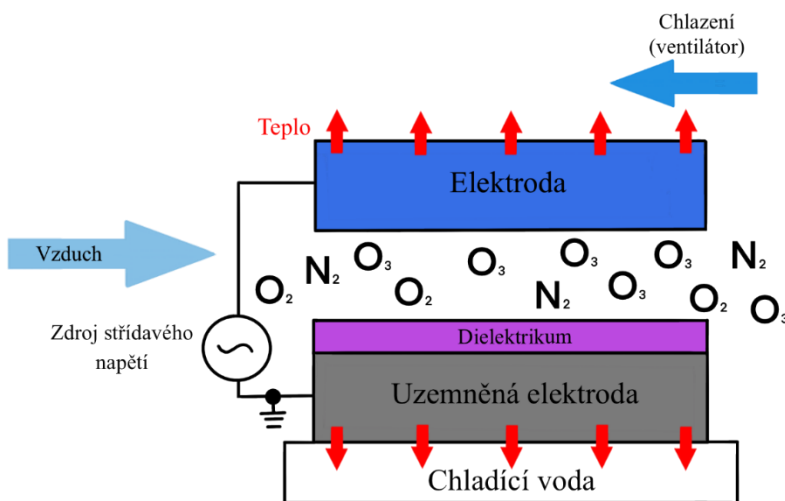
Historie dielektrického bariérového výboje (dále DBD) sahá až do roku 1857, kdy Werner von Siemens sestrojil ozonizátor pomocí dvou skleněných trubic, které byly protékány vzduchem (obrázek 4). Konfigurace spočívala v tom, že kovové elektrody nebyly v přímém kontaktu s plazmatem. Na počátku 20. století byl výrazněji zkoumán DBD a výzkum se zaměřoval zejména na konstrukci průmyslových ozonizátorů [16].



Obrázek 4 Siemensův ozonizátor [17]

Ve 30. letech 20. století bylo objeveno, že DBD je filamentární, tedy je tvořen mikrovýboji (filamenty). Tento jev je základním módem hoření bariérových výbojů. Rozložení filamentů jak prostorové, tak časové je zcela nahodilé a nerovnoměrné. Homogenní bariérový výboj v heliu byl objeven až v 60. letech. Jedná se ale o homogenní plazma, nikoliv homogenní filamenty. Průměr filamentu se předpokládá kolem $100\ \mu\text{m}$ a doba trvání je $1\text{--}10\ \text{ns}$ (výboj ve vzduchu). Později následovalo dosažení homogenního výboje i v dusíku [16].

DBD se řadí mezi nejrozšířenější výboje používaných v zařízeních pro generaci neizotermického plazmatu při atmosférickém tlaku. Výhodou je jeho technická jednoduchost, kdy ve výbojovém prostoru je umístěna elektroizolační bariéra z vhodného dielektrika. Tato bariéra slouží k prodloužení doby trvání elektrického průrazu v jednotkách nanosekund. Lehké elektrony získávají v elektrickém poli dostatečnou energii, potřebnou k ionizačním srážkám. Počet lehkých elektronů exponenciálně roste. Jelikož tato doba je v jednotkách nanosekund, nestačí se významně okolní plyn ohřát. Výsledkem je nerovnovážený stav plazmatu s teplotou řádově jednotky eV a zároveň teplotou iontů a neutrálního plynu kolem $300\ \text{K}$. Díky nízké teplotě je využití v mnoha aplikacích, například výroba ozonu, modifikace povrchu polymerů nebo depozice tenkých vrstev [17; 16].

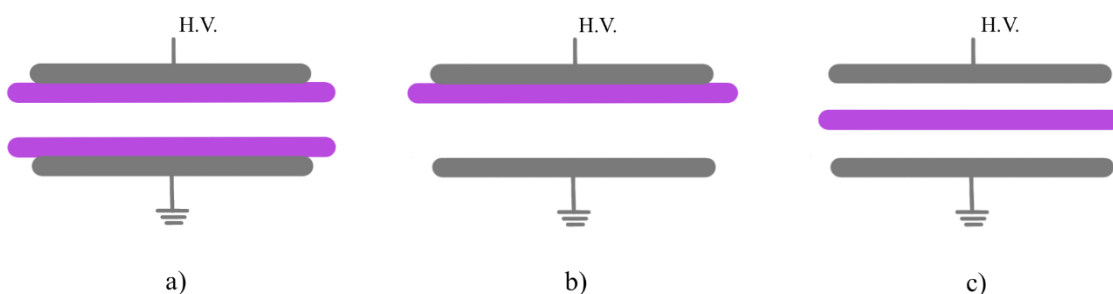


Obrázek 5 Schéma principu DBD, převzato a upraveno [18]

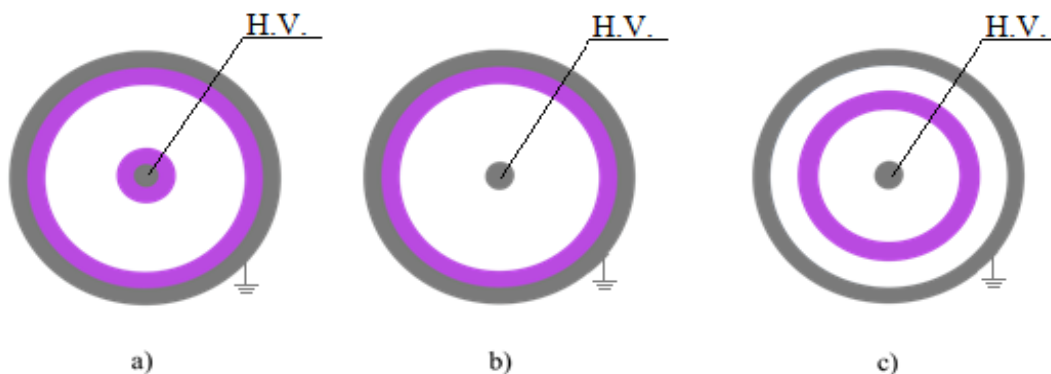
Schéma zobrazuje generaci pomocí DBD. Mezi dvě nabitě elektrody připojené ke zdroji střídavého napětí je přiváděn kyslík nebo směs obsahující kyslík. V příkladu uvedeném na obrázku 5 se jedná o vzduch. Přítomné elektrony a záporně nabitě ionty jsou přitahovány ke kladně nabitě anodě. V jejím okolí dojde ke vzniku silného elektrického náboje a po překročení kritické hodnoty (tzv. průrazné napětí plynu) je dosaženo zápalného mikrovýboje. V tomto

momentu se plyn stává vodivý. Ionizační vlna se pohybuje směrem ke katodě a tvoří nadbytek elektronů a iontů. Dostatečná energie ionizační vlny způsobí rozklad vazby kyslík-kyslík (5). Vzniklý atomární kyslík je nezbytně nutný pro tvorbu ozonu. Na dielektrickou bariérovou vrstvu dopadá výboj, který podléhá rozkladu. Napětí v plynu se sníží až pod hodnotu průrazného napětí a důsledkem je zánik výboje. Obnovení výboje je možné zvýšením přiloženého napětí nebo změny polarity. Proto je nutností používat zdroj střídavého napětí.

Rozdělujeme několik druhů DBD podle konfigurace. Elektrody jsou odděleny minimálně jednou dielektrickou vrstvou. Z hlediska konfigurace elektrod a dielektrika lze bariérové výboje rozdělit na objemové (obrázek 6–7) a povrchové (obrázek 8). Mezi elektrodami se nachází mezera, kterou nazýváme výbojový prostor. Velikosti zápalného napětí závisí na vzdálenosti elektrod, jejich tvaru a použitého materiálu.

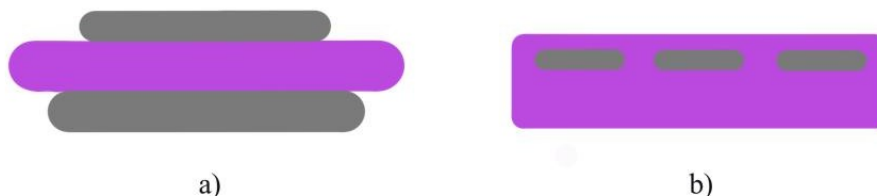


Obrázek 7 Verze objemového planárního DBD, a) se dvěma dielektriky, b) s jedním dielektrikem, c) s dielektrikem uprostřed. Šedá plocha zobrazuje elektrody a fialová dielektrikum [16]



Obrázek 6 Verze objemového cylindrického DBD a) se dvěma dielektriky, b) s jedním dielektrikem, c) s dielektrikem uprostřed. Šedá zobrazuje elektrody a fialová dielektrikum [16]

Objemový výboj může obsahovat cylindrické elektrody (obrázek 7), jak to bylo u výše zmíněného Siemensova ozonizátoru (obrázek 4). Hlavním rozdílem u povrchových bariérových výbojů je fakt, že plazma vzniká přímo na povrchu dielektrika, tudíž je umožněn volný přístup k ploše pokryté plazmatem. První elektroda v systému povrchového bariérového výboje je planární a zároveň pokryta dielektrikem. Druhá elektroda se nachází na opačné straně dielektrika a její tvar je libovolný. Nejčastěji jsou tyto elektrody zhotoveny do tvaru pásky nebo válečku. Koplanární konfigurace od planární se liší tedy tím, že je tvořena dvěma či více paralelními elektrodami, které jsou umístěny přímo uvnitř dielektrika (obrázek 8) [16].



Obrázek 8 Verze povrchového DBD, a) planární, b) koplanární. Šedá plocha zobrazuje elektrody a fialová dielektrikum [16]

Mezi nejčastěji používané materiály pro dielektrikum patří sklo, keramika, slída nebo různé druhy polymerů. Generace ozonu v ozonizátorech s cylindrickou konfigurací elektrod je jedna z nejvýznamnějších aplikací [17; 19].

2.2.2 Generace korónovým výbojem

Další využívanou metodou generace ozonu je působení korónového výboje. První aplikace korónového výboje se datuje od roku 1883, kdy Sir Oliver Lodge demonstroval elektrostatické odlučovače. Ty se staly nezbytnou součástí mnoha továren jakožto čistírny ovzduší [20].

Koróna je popisována jako neúplný samostatný výboj vznikající v místech s vysoce nehomogenním elektrickým polem. Pro vznik koróny je důležitý poloměr zakřivení elektrod a jejich vzájemná vzdálenost. Výboje existují v několika formách v závislosti na polaritě pole a geometrických konfiguracích elektrod. Nejlepším uspořádáním pro dosažení velkého namáhání a hustého náboje je hrot-deska [21].

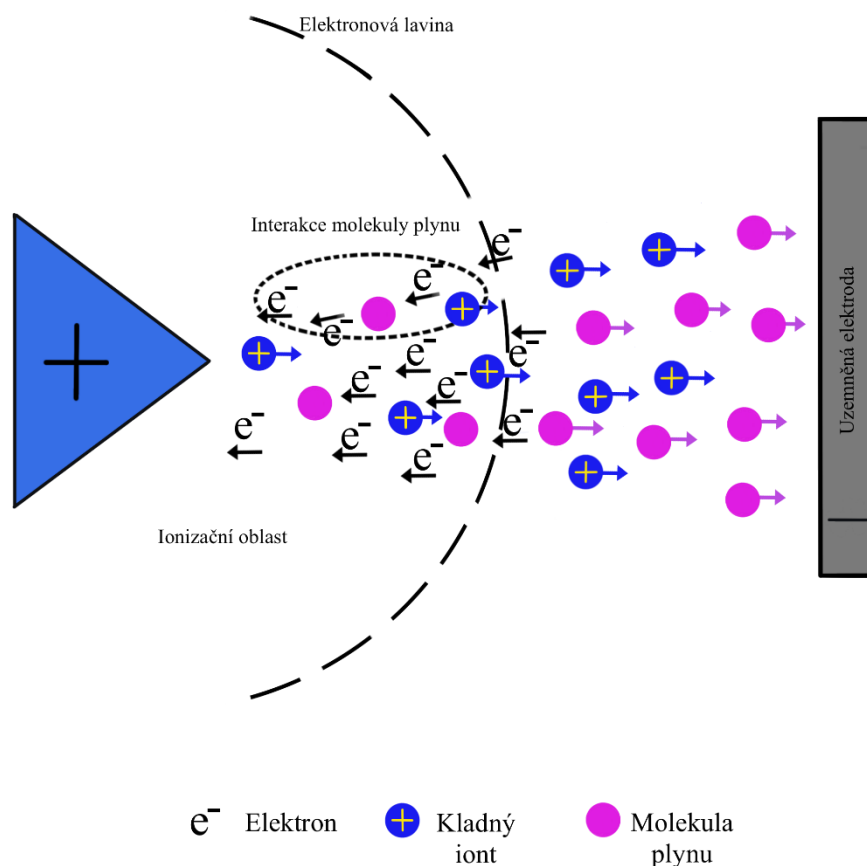
Na elektrodu s malým poloměrem zakřivení je aplikováno zvyšující se napětí. Začne docházet k nárazové ionizaci. Při dosažení počátečního napětí koróny se v okolí elektrody objeví svítící vrstva. U kladné koróny se jedná o modrobílé světlo a při vytvoření záporné koróny je světlo mírně načervenalé. Vznik světla je doprovázen zvukovými projevy, jako je sršení a praskání. Pokud je nadále zvyšováno napětí dojde k rychlému nárůstu proudu a svítící vrstva je intenzivnější. Dalším zvyšování napětí přechází korónový výboj plynule v trsový až do překročení kritické hodnoty napětí. V konečné fázi mezi elektrodami vznikne jiskrový výboj.

Při ohledu na polaritu se mechanismus koróny znatelně liší, avšak v obou případech je kritická hodnota intenzity pole téměř totožná. Na povrchu elektrody se udržuje stálá intenzita pole a ve vnější oblasti koróny se nachází prostorový náboj stejné polarity, jakou má pracovní elektroda. Prostorový náboj se od elektrody vzdaluje, proto se musí náboje doplňovat z oblasti ionizace.

2.2.2.1 Kladná koróna

Aplikované napětí způsobí nárazovou ionizaci. Vytvořené volné elektrony se lavinově šíří směrem ke kladnému hrotu a pomalé kladné ionty jsou přitahovány zápornou deskou. Vznikne kladný prostorový náboj, jenž má důsledek pokles intenzity elektrického pole v okolí kladné elektrody (obrázek 9). Elektronové laviny se přestanou šířit a dojde ke zhasnutí výboje.

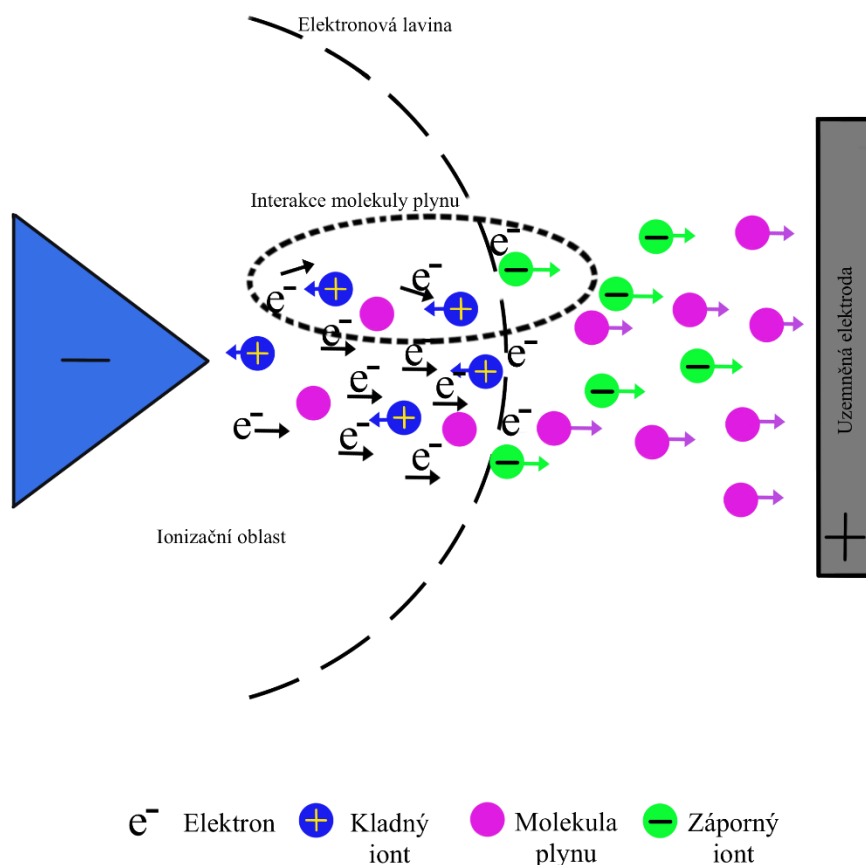
K obnovení dochází právě tehdy, kdy se kladné ionty vzdálí od hrotu a intenzita pole je dostatečně velká pro opětovnou nárazovou ionizaci. Výsledkem je pulsní charakter výboje [22].



Obrázek 9 Schéma kladného korónového výboje, převzato a upraveno [23]

2.2.2.2 Záporná koróna

Díky rozdílnému rozložení mezi elektrodami je výsledný průběh intenzity odlišný. V tomto případě se laviny elektronů nerekombinují, ale pohybují směrem k desce. Elektrony jsou zachyceny neutrálními částicemi například kyslíkem a vytváří záporný prostorový náboj (obrázek 10). Kladný prostorový náboj způsobuje zvýšení intenzity elektrického pole a záporný její pokles, což způsobuje uhasnutí koróny. Po dosažení záporného prostorového náboje do určité vzdálenosti od hrotu směrem k desce, dojde k nárazové ionizaci a následně vzniku výboje. Opět se tedy jedná o pulsní charakter výboje. Pravidelné pulzy byly studovány a pojmenovány po Trichelovi [22; 24; 21].



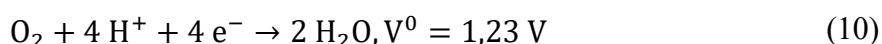
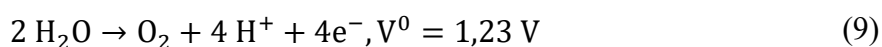
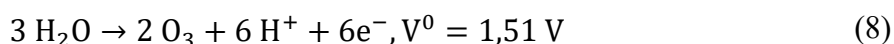
Obrázek 10 Schéma záporného korónového výboje, převzato a upraveno [23]

Studie prokazují, že pro generaci ozonu je produktivnější použití záporné koróny. Vysvětlením může být, že v záporném prostorovém náboji je více elektronů pro vytvoření atomárního kyslíku. Druhým aspektem je, že tyto elektrony mají větší energii, než elektrony v kladném výboji. Koncentrace v kladné polaritě je citlivější na různé aspekty, jako je kolísání rychlosti či teplota. U záporné koróny je snadné koncentraci regulovat například pomocí zvyšování proudu [25; 26].

2.2.3 Elektrolytická generace ozonu

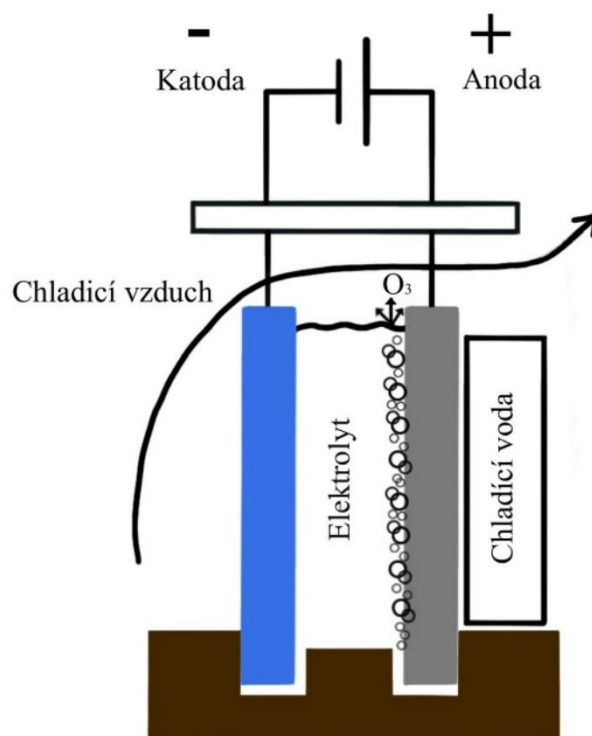
Elektrolytická metoda má mnoho výhod, včetně: nízkonapěťového provozu, možnosti generování vysokých koncentrací ozonu v plynné i kapalně fázi s vysokou účinností. Ke tvorbě ozonu dochází pomocí vodných elektrolytů (vodné roztoky kyselin a zásad obsahující kyslík). Tato metoda může konkurovat výrobě ozonu elektrickým výbojem, ale celková spotřeba energie je mnohem větší [27].

Mechanismus elektrolytické metody lze popsat následujícími poločlánkovými reakcemi:



, kde V^0 je minimální hodnota aplikovaného napětí.

Ozon vzniká na anodě, která je zhotovena z elektrochemicky stabilního materiálu a zároveň vykazuje vysokou elektrickou vodivost (8) (obrázek 11). Převážně se používají drahé kovy a jejich oxidy v nejvyšším oxidačním stavu. Při nízkých teplotách lze dosáhnout vyšší koncentrace ozonu. Proto většina elektrolytických aparatur má chladicí médium. Rovnice (9) popisuje nežádoucí reakci v okolí kladně nabité elektrody. Vzniklý kyslík v blízkosti katody podléhá reakci s kyselinou a přítomnými elektrony za vzniku vody (10) [15; 28].



Obrázek 11 Schéma elektrolytické generace ozonu [29]

PEM (Proton-Exchange-Membrane) elektrolyzátor je schopen generovat ozon v neutrálním pH ve dvou režimech. V diskontinuálním režimu dochází k rychlejšímu rozkladu vygenerovaného ozonu vlivem reakce s přítomnými reaktivními produkty. Tomuto jevu lze částečně zabránit nepřetržitým režimem. Generovaný ozon opouští systém a minimalizuje elektrochemickou destrukci produkovaného oxidantu [30].

2.3 Podmínky ovlivňující generaci ozonu

Vstupní parametry značně ovlivňují výsledné množství generovaného ozonu. Hlavním faktorem je výběr vhodného plynu pro tvorbu ozonu. Jak již bylo výše zmíněno, pro generaci ozonu je možné použít čistý kyslík, vzduch či směs plynů obsahující kyslík. Je důležité zajistit chlazení elektrod, jelikož při vyšších teplotách převažují degradační procesy ozonu.

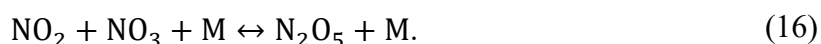
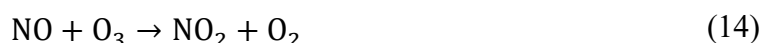
2.3.1 Vliv příměsí plynu

Přítomnost dusíku ze vzduchu poskytuje mnoho reakčních schémat pro tvorbu ozonu. Reakce jsou daleko komplexnější než u generace ozonu z čistého kyslíku. Složitost těchto procesů je

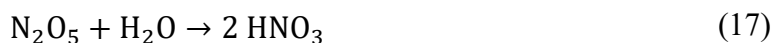
způsobena ionizací, excitací a disociací molekul dusíku. Působením elektrického výboje dochází ke tvorbě N^+ iontů, které jsou vysoce reaktivní s O_2 (11–13). Vzniklé volné atomy kyslíku zvyšují účinnost generátoru a koncentrace ozonu je vyšší, než by se dalo očekávat [31; 32].



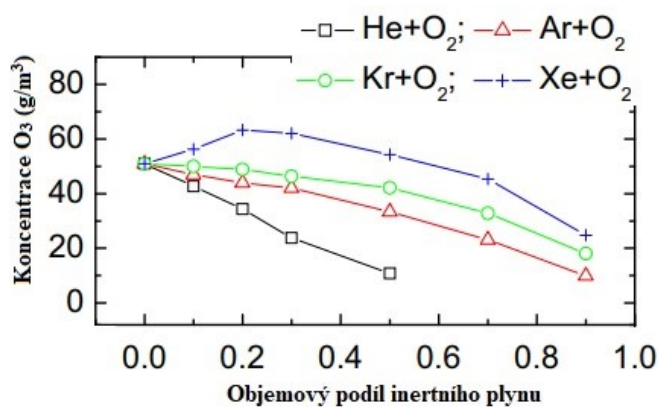
Použití vzduchu pro generaci ozonu je značně komplikované. Vzduch musí být upraven tak, aby bylo předcházeno poškození ozonizátoru. Přítomný dusík podléhá oxidaci přes NO_2 a NO_3 až do nejvyššího oxidačního stavu N_2O_5 podle reakcí:



V dielektrickém bariérovém a korónovém výboji je důležité použít suchý plyn. Z hlediska ochrany generátoru je nutné zamezit tvorbu koroze. Přítomnost vlhkosti může vést například ke tvorbě kyseliny dusičné (17) [31].



Přidání inertních plynů do směsi obsahující kyslík vede ke snížení vybíjecího výkonu v důsledku snížení aplikovaného napětí a možného snížení průrazného napětí. Studie prokázaly, že koncentrace vzniklého ozonu má odlišné chování se zvyšujícím se obsahem inertního plynu (obrázek 12). U směsi s vzácnými plyny jako je He, Ar, a Kr dochází ke snižování koncentrace. Zatímco při použití směsi Xe a O_2 koncentrace ozonu se nejprve zvyšuje a klesá [33; 34].



Obrázek 12 Závislost koncentrace ozonu na objemovém podílu inertního plynu, převzato a upraveno [33]

Čistý kyslík 6.0 (obsah O₂ = 99,999 9 %) značně zvýší finální produktivitu ozonu oproti systému plněnému vzduchem (obsah O₂ = 21 obj.%). Ta je získaná díky těsnějšímu rozpoložení molekul kyslíku a vyšší frekvenci elektrického proudu. Proto v mnoha firmách a systémech je používán jako plnicí plyn kyslík. Filtry odstraňující nečistoty a vlhkost napomáhají k efektivní generaci ozonu. Využívají se také regulátory tlaku k omezení tlaku na generátor ozonu.

2.3.2 Vliv teploty

Ozon je nestabilní sloučenina. Ihned po jeho generaci následuje rychlý rozklad, který se vlivem působení vyšších teplot dále urychluje. Poločas rozpadu ozonu ve vzduchu je podstatně delší než poločas rozpadu ozonu ve vodě [35]. Hodnoty poločasů rozpadu ozonu obsaženého ve vzduchu a vodě při různých teplotách jsou uvedeny v tabulce 2:

Tabulka 2 Poločasy rozpadů ozonu ve vzduchu a vodě

Vzduch		Voda	
Teplota (°C)	Poločas rozpadu	Teplota (°C)	Poločas rozpadu (min)
-50	3 měsíce	15	30
-35	18 dní	20	20
-25	8 dní	25	15
20	3 dny	30	12
120	1,5 hodiny	35	8
250	1,5 sekundy	-	-

Rychlost spontánního termálního rozkladu ozonu je závislá na teplotě dle základních zákonů reakční kinetiky. Pro rozklad ozonu na kyslík, podle rovnice:



byla pro izochorický průběh experimentálně nalezena rovnice (19) vyjadřující rychlost úbytku ozonu ve tvaru:

$$\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = k_{c(\text{O}_3)} \cdot c_{\text{O}_3}^2 \cdot c_{\text{O}_2}^{-1}, \quad (19)$$

kde c vyjadřují koncentrace ozonu a kyslíku v čase t a k je reakční rychlostní konstanta závislá na teplotě [35].

Uvnitř reaktoru, kde probíhá výboj, je teplota, která ovlivňuje vzniklé množství ozonu. Degradace ozonu je způsobena především heterogenními reakcemi na stěnách reaktoru a zvyšující se teplotou se zároveň zvyšuje efektivita těchto procesů. Vzájemně si tak v prostoru reaktoru konkurují procesy generace a degenerace ozonu [36].

V experimentální práci, autorů J. Országha, J. D. Skalného, M. Cingela a N. J. Masona, je uvedeno, že maximální koncentrace ozonu je dosaženo přibližně při 30 °C. Nad touto teplotou začínají převažovat rozkladné reakce ozonu nad jeho generací. Pokud by teplota uvnitř reaktoru byla dostatečně nízká, bylo by dosaženo ideálních podmínek pro generaci ozonu. Nedocházelo by prakticky k žádnému rozkladu a koncentrace vzniklého ozonu by rostla proporcionálně k dodávané energii. Zvyšováním elektrického příkonu, do určité limitní hodnoty, teplota plynu

uvnitř výbojového prostoru zůstává konstantní. Dalším nárůstem elektrického příkonu nad limitní hodnotu dojde ke zvyšování teploty. Tyto limitní body se nazývají kritická teplota a kritická energie. Pro každý generátor jsou tyto hodnoty různé a udávají podmínky, při kterých je možné generovat maximální množství ozonu [36].

2.4 Stanovení koncentrace ozonu

Pro stanovení koncentrace ozonu existuje několik metod, přičemž se dají rozdělit do dvou skupin, a to chemické a fotochemické. Jodometrická titrace, patřící do chemických metod, je nejčastěji používaná metoda ke stanovení přesné koncentrace ozonu. Tato metoda však není vhodná pro průběžné měření z důvodu časové náročnosti. Z dostupné literatury z poslední doby v oblasti výroby a kvantitativního stanovování vyplývá, že častěji jsou využívány fotochemické metody absorpce UV záření. Největší výhodou této metody je kontinuální měření [37].

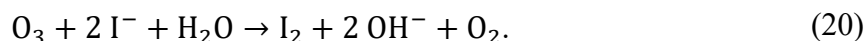
2.4.1 Chemické metody

Stanovení ozonu chemickou metodou je prováděno ve dvou krocích. V první fázi ozon reaguje se specifickým činidlem ve vhodném prostředí. Produkty reakcí se v druhém kroku stanoví příslušnou technikou. Jedná se o nízkonákladové monitorování ozonu. Chemické metody jsou vystaveny riziku kontaminace při přípravě vzorku a detekční citlivost je v porovnání s fotochemickými metodami malá.

2.4.1.1 Jodometrická titrace

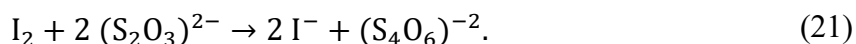
Jodometrické stanovení se řadí mezi analytické metody, při kterých je možné stanovit jak nízké, tak i vysoké koncentrace ozonu. Ozon lze stanovit v plynné i kapalně fázi. Princip metody je založen na reakci ozonu s jodidem draselným za vzniku jódu. Vyloučení jódu je doprovázeno změnou zabarvení roztoku do žluté až hnědé barvy [37; 38].

Ozon je přiváděn z výbojového prostoru většinou přes několik promývacích baněk obsahující roztok alkalického jódu. Jodid draselný je oxidován ozonem podle rovnice:



Reakce ozonu s jodidem draselným je rychlá a často nedochází k dokonalému zachycení veškerého ozonu. Sériové zapojení promývacích baněk napomáhá k přesnějším výsledkům. Počet promývacích baněk je závislý na systému a cílem je, aby v poslední z nich byla koncentrace ozonu nulová či minimální [38].

Uvolněný jód zabarví roztok do žlutohněda. Přídavkem kyseliny chlorovodíkové se roztok okyselí a následuje titrace thiosíranem sodným pro stanovení množství vyprodukovaného jódu. Odbarvení žlutohnědého roztoku je způsobeno redukcí jódu na jodid podle reakce:



Pro lepší vizuální detekci bodu ekvivalence je roztok během konce titrace obohacen škrobovým mazem, který zapříčiní zbarvení roztoku jodidu do modra [37].

Jodometrická metoda je ovlivňována přítomností oxidačních látek, které mohou reagovat s jodidem. Při generaci ozonu ze vzduchu jsou nežádoucí oxidy dusíku. Tyto oxidy jsou často v systému eliminovány manganistanem sodným, kdy vzniklý ozon prostupuje skrz něj do měřicí aparatury [1].

2.4.1.2 Titrace v plynné fázi

Další alternativní chemickou metodou je titrace plynné fáze ozonu oxidem dusnatým. Jedná se o bimolekulární reakci vedoucí k tvorbě oxidu dusičitého a molekulárního kyslíku. Oxid dusičitý v nadbytku ozonu podléhá oxidaci na oxid dusičný.



První reakce (22) probíhá značně rychleji, proto se využívá ke stanovení množství ozonu. Výhodou je jednoduchá stechiometrie této reakce. Oxid dusičitý, tvořící se v ekvivalentním množství k ozonu, je absorbován v N-(α -naftyl)-ethylendiamintetraoctové kyselině. V druhém kroku chemické metody je vzniklá fialová sloučenina stanovena kolorimetricky [39; 1].

2.4.2 Fotochemické metody

Hlavním principem fotochemických metod je absorpce záření v UV oblasti. Oproti chemickým metodám je množství ozonu stanovováno kontinuálně. Dalšími popsányými principy v této kapitole je chemiluminiscence a fluorescence.

2.4.2.1 Absorpce UV záření

Absorpční spektrofotometrie se řadí mezi nejhojněji využívané metody ke stanovení množství ozonu. Metoda spočívá v tom, že molekuly ozonu silně absorbují záření v UV oblasti o vlnových délkách od 200 do 300 nm. UV záření je v měřících systémech vyzařováno nízkotlakou rtuťovou výbojkou a prochází skrz absorpční kyvetu. Ze spektra výbojky je vybrána absorpční čára 254 nm, což odpovídá absorpčnímu maximu pro molekulu ozonu. Hodnota absorpčního maxima může být ovlivněna příměsemi plynu. Záření je fokusováno na dva fotoelektrické články. Přítomnosti ozonu v měrné kyvetě způsobí pokles intenzity prošlého záření [40; 37].

Stanovení koncentrace ozonu spočívá v měření poměru mezi intenzitami dopadajícího záření $I_0(\nu)$ a prošlého záření $I(\nu)$. Částice je schopna pohlcovat záření o dané vlnové délce. Tuto schopnost charakterizuje absorpční koeficient $\varepsilon(\nu)$ a absorpční účinný průřez $\sigma(\nu)$, který je definován obvyklým absorpčním Lambert-Beerovým zákonem:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma(\nu) \cdot n \cdot l}, \quad (24)$$

kde n je koncentrace látky pohlcující záření v cm^{-3} a l je dráha, kterou prošel paprsek v daném prostředí (měrná kyveta). Účinný průřez $\sigma(\nu)$ se obvykle udává v jednotkách Megabarn (Mb), přičemž platí $1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$ [37].

V případě použití absorpčního koeficientu $\varepsilon(\nu)$, platí následující rovnice:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\varepsilon(\nu) \cdot l}, \quad (25)$$

kde l je dráha prošlého paprsku. Pomocí Loschmidtova čísla ($N_0 = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ molekul/cm}^3$) je určen vztah mezi účinným průřezem a absorpčním koeficientem. Hodnota udává počet molekul vyskytujících se v jednom cm^3 za normálních podmínek, tedy $T = 273,15 \text{ K}$ a $p = 101325 \text{ Pa}$ [37].

Není-li umožněno pracovat za normálních podmínek, je zapotřebí dosadit místo skutečné dráhy paprsku l do Lambert-Beerova zákona tzv. redukovanou tloušťku x , pro kterou platí:

$$x = \frac{p \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \cdot l. \quad (26)$$

Ke zjištění koncentrace ozonu, vyrobeného z kyslíku a se zdrojem ultrafialového záření můžeme použít vztah (24). Po jeho upravení je výsledná rovnice ve tvaru:

$$n = \frac{1}{\sigma(\nu) \cdot l} \cdot \ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)}. \quad (27)$$

Hodnota absorpčního účinného průřezu pro ozon při laboratorní teplotě a vlnové délce UV záření 254 nm je $113,10 \cdot 10^{-19}$ [37].

2.4.2.2 Chemiluminiscence

Chemiluminiscence je definována jako chemická reakce, která produkuje elektronově excitované látky. Při návratu do základní energetické hladiny jsou emitovány fotony a dochází k vyzáření světla.

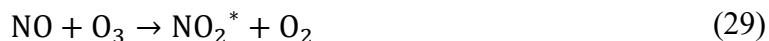
Koncentraci ozonu v plynné fázi lze měřit pomocí chemiluminiscence ozonu ve styku s ethylenem nebo oxidem dusnatým. Metoda je využívána pro detekci nízkých koncentrací ozonu v plynné fázi. Výhodou je vysoká citlivost a snadná detekce [41].

Nejběžnější analytická metoda pro měření ozonu je založena na chemiluminiscenční reakci ethylenu s ozonem. Celková reakce může být popsána jako:



Při reakci (28) se tvoří produkty, které jsou v excitovaném stavu a dochází k emisi záření. Tímto způsobem byl často sledován výskyt ozonu ve vzduchu. Tuto metodu částečně nahradila metoda založena na absorpci UV záření [41].

Další alternativou je chemiluminiscence emitována při reakci ozonu s oxidem dusnatým (29–30). Intenzita emitovaného světla je měřena při vlnové délce větší než 600 nm.

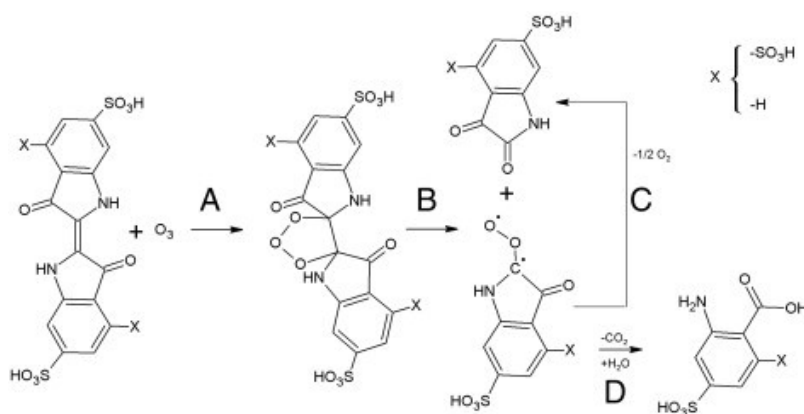


Jedná se o velmi citlivou metodu. Výhodou je známý mechanismus produkce záření, rychlá odezva a vysoká specifita, negativní interference vzniká pouze při výskytu vodní páry [41].

2.4.2.3 Fluorescence

Tato kategorie stanovení ozonu je založena na reakci ozonu s barvivem. Metoda je kvantitativní, selektivní a jednoduchá. Hlavním zástupcem je ve většině literatury uváděno barvivo Indigo trisulfonát (dále ITS). Důsledkem chemické reakce je barevná změna, která je kolorimetricky detekována [42; 43].

Podrobný mechanismus do dnešní doby není znám, ale ví se, že ozon nejdříve reaguje s dvojnou vazbou, vzniká nestabilní meziprodukt molozonid a v dalším kroku dochází ke vzniku karbonylu a biradikálu, jak je možné vidět na obrázku 13. Produkty této reakce fluorescencí. Maximální fluorescenční signál ve vlnové délce 400 nm je přímo úměrný množství ozonu, se kterým ITS reaguje [42; 43].



Obrázek 13 Reakční mechanismus ozonolýzy ITS, krok A – primární ozonid nebo molozonid; krok B – tvorba isatinu; krok C – dekarboxylace; krok D – přidání vody a tvorba anthranilu [42]

Roztok barviva, složen z deionizované vody, indiga trisulfonátu draselného a ethylen glykolu, je impregnován na celulóзовé filtry. Hlavní nevýhodou metody je potřeba provést dvě měření, jedno z extraktu filtru použitého jako slepý vzorek a druhé z extraktu z filtru použitého pro odběr vzorků [42].

2.5 Katalytické a povrchové reakce

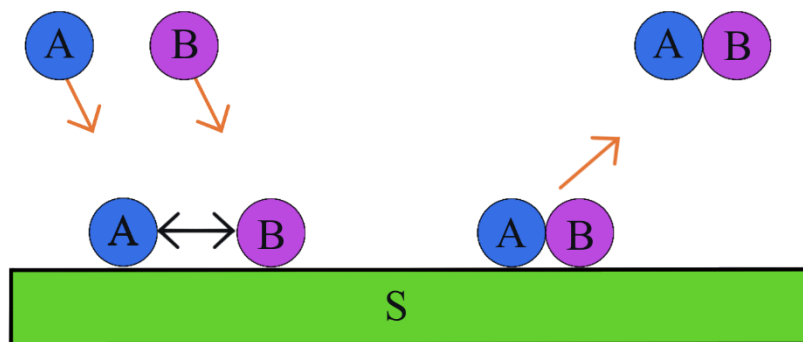
Na začátku 19. století byly objeveny reakce, jejichž průběh byl ovlivňován přítomnými látkami, které se během reakce nespotebouvají. Objev katalýzy lze spojovat s vědcem J. J. Berzelielem, který se domníval, že působení katalyzátoru souvisí s elektrickými vlastnostmi látek. Nový

pohled a teorii používanou dodnes popsal Wilhelm Ostwald koncem 19. století. Definoval katalyzátor jako látku, při jejímž přidání do systému se mění rychlost reakce, ale sama se neobjevuje v sumárním zápisu reakce. Rovnováha reakce není katalyzátorem narušena, pouze urychluje samotnou reakci. Dochází ke snížení aktivační energie a výsledkem je energeticky méně náročnější průběh [44].

Homogenní katalýza nastává tehdy, kdy reaktanty i katalyzátor jsou ve stejné fázi. Naopak při heterogenní katalýze jsou fáze odlišné. Jelikož je diplomová práce zaměřena na reakce plynu a pevné látky, bude dále popisována pouze heterogenní katalýza, přesněji povrchové reakce. K povrchové reakci může docházet rozdílnými způsoby [44].

2.5.1 Langmuir-Hinshelwood mechanismus

Prvním používaným způsobem je Langmuir-Hinshelwood mechanismus (obrázek 14). Jeho průběh je předpokládán u většiny povrchových reakcí.



Obrázek 14 Langmuir-Hinshelwood mechanismus

Podle něj heterogenní katalýza probíhá tak, že nejdříve dochází k adsorpci molekul či atomů na povrch katalyzátoru a následně spolu reagují podle reakcí, za předpokladu bimolekulárního průběhu: [45; 46; 47]



Nevratná reakce (33) adsorbovaných meziproduktů je často označována jako Langmuir-Hinshelwoodův krok. Pro rychlost bimolekulární reakce platí vztah:

$$r = k \theta_A \theta_B C_s^2, \quad (34)$$

kde k představuje rychlostní konstantu a θ_A , θ_B jsou zlomky obsazených míst, které představují povrchové pokrytí, C_s je celkový počet míst sloužící k absorpci molekul.

Příkladem je vztah pro absorpci molekul reaktantu A :

$$\theta_A = \frac{k_1 C_A \theta_E}{k_{-1} + k C_S \theta_B} \quad (35)$$

kde C_A je koncentrace absorbátu A a počet neobsazených míst je značen θ_E a platí:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_E = 1 \quad (36)$$

Po dosažení a upravení má výsledná rychlostní rovnice následující tvar:

$$r = kC_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2}, \quad (37)$$

kde K_1 a K_2 představují adsorpční konstanty vycházející z rovnic (31—32).

Reaktanty mohou vykazovat různě silnou adsorpci. V případě nízké adsorpce obou reaktantů platí:

$$1 \gg K_1 C_A, K_2 C_B \quad (38)$$

a výsledný tvar rovnice přísluší reakci prvního řádu pro oba reaktanty:

$$r = C_S^2 K_1 K_2 C_A C_B. \quad (39)$$

Je-li adsorpce reaktantu B nízká, platí:

$$K_1 C_A, 1 \gg K_2 C_B \quad (40)$$

a rychlost reakce lze vyjádřit rovnicí:

$$r = C_S^2 \frac{K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A)^2}. \quad (41)$$

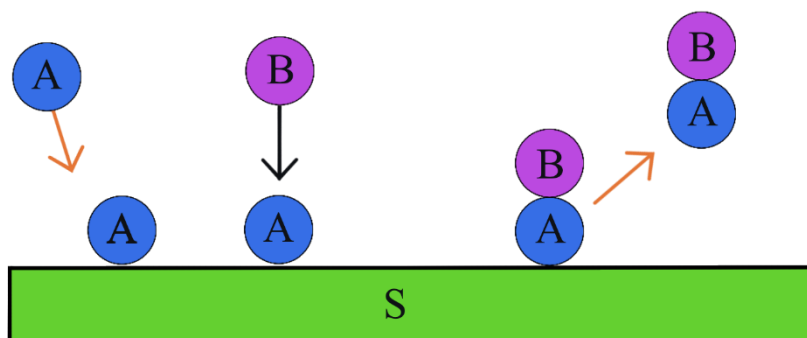
Jedná se o reakci prvního řádu s ohledem na reaktant B . V opačném případě, kdy je nízká adsorpce reaktantu A , platí již výše zmíněna rovnice (44). Může to být způsobeno nízkou koncentrací složky A nebo naopak vysokou koncentrací složky B , která zabírá více povrchu a inhibuje rychlost reakce.

Vysoká koncentrace reaktantu A může inhibovat reakci a výsledný řád této reakce je nula. Rychlost reakce je pak dána vztahem:

$$r = C_S^2 \frac{K_2 C_B}{K_1 C_A}. \quad (42)$$

2.5.2 Eley-Rideal mechanismus

Druhou možností povrchové reakce je mechanismus Eley-Rideal. U tohoto způsobu dochází k adsorpci reaktantu A . Reaktant B na povrchu neadsorbuje, ale reaguje přímo se složkou A , jak je vidět na obrázku 15 [48; 46; 44].



Obrázek 15 Eley-Rideal mechanismus

Adsorpce/desorpce jsou značeny oranžovými šipkami a černá značí reakci dvou reaktantů. Eley-Rideal mechanismus probíhá podle následujících reakcí:



Rychlostní konstanta adsorpce a desorpce je ve tvaru k_1 , k_{-1} . Celková rychlost reakce je dána rovnicí:

$$r = k\theta_A C_B C_S. \quad (45)$$

Po dosazení a upravení je výsledný matematický vztah pro Eley-Rideal mechanismus ve tvaru:

$$r = C_S C_B \frac{K_1 C_A}{K_1 C_A + 1}. \quad (46)$$

Symbolika je popsána již u výše zmíněného mechanismu.

Míra adsorpce reaktantů ovlivňuje řády reakce. Existují dvě možnosti, v závislosti na koncentraci reaktantu A . Nízká koncentrace složky A má za následek, že je reakce prvního řádu vzhledem k reaktantu A a rychlostní rovnice lze vyjádřit:

$$r = k C_S K_1 C_A C_B. \quad (47)$$

Druhou možností je vysoká koncentrace reaktantu A . Výsledkem je reakce nultého řádu vzhledem k reaktantu A a rovnice pro rychlost se zapisuje ve tvaru:

$$r = k C_S C_B. \quad (48)$$

2.6 Reakce ozonu na pevných površích

Pro materiály, které přicházejí do styku s ozonem, jsou pozorovány dva faktory. První z nich sleduje rozsah, v jakém ozon napadá daný materiál. Druhý faktor poukazuje na míru účinku materiálu na katalytický rozklad a případně následný vznik ozonu. Povrch je často znehodnocen vlivem oxidačních účinků ozonu. K rozkladu ozonu může docházet následujícím způsobem:



Následně na povrchu materiálu dochází ke vzniku ozonu podle rovnic:



V obou případech je S povrch materiálu, O_S představuje adsorbovaný atomární a O_{2S} molekulový kyslík [49].

2.6.1 Kovy a oxidy kovů

Ve většině případů kovy vlivem působení ozonu podléhají oxidaci a zároveň podporují rozklad ozonu. První studie prokazují, že v přítomnosti Pt, Pd, Cu, Ru, W, aj. dochází k rychlejší degradaci ozonu. Katalytická aktivita kovů při rozkladu ozonu byla dále sledována a výsledkem je doplnění dalších kovových katalyzátorů. Například stříbro vykazuje vyšší katalytickou aktivitu ve srovnání s mědí, palladiem a cínem. Autoři další studie, Schwab a Hartmann, zkoumali katalyzátory na bázi kovů ze skupiny I–IV a jejich oxidů v různých oxidačních stavech. Zjistili, že katalytická aktivita těchto oxidů se zvyšuje se zvýšením oxidačního stavu kovu. Níže je uveden vztah mezi stupněm katalytické aktivity řady prvků a jejich oxidů při rozkladu ozonu [50]:



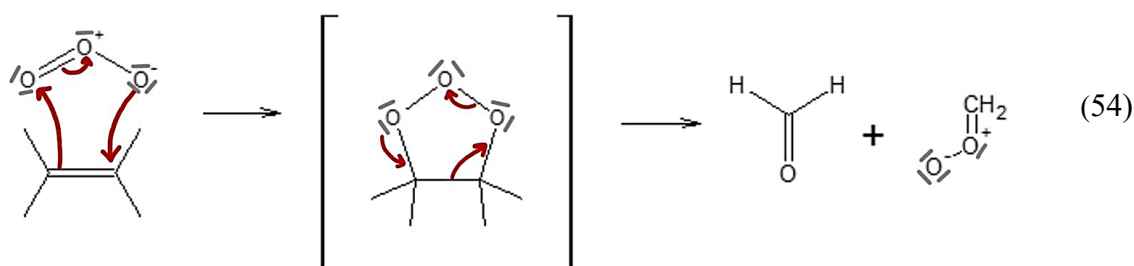
Aktivita iontů příslušných prvků je vyšší ve srovnání s aktivitou samotných prvků, jakož i důležitosti iontového náboje v katalytické reakci. Sledováním jednotlivých kovů v reakci s ozonem bylo zjištěno, že nejméně katalyzujícím prvek je hliník. Při nižších koncentracích kromě hliníku rozklad ozonu nepodporuje měď, cín a čisté olovo. Používaným materiálem v průmyslu při vysokých koncentracích a nízkých teplotách je nerezová ocel [50].

2.6.2 Plasty a kaučuk

Přízemní ozon nijak zvlášť s plasty nereaguje. Zatímco ve vyšších koncentracích je řada plastů ozonem znehodnoceno. Naopak existují takové, které jsou vůči působení ozonu inertní a mechanicky odolné. Nevýhodou je jejich vysoká cena.

Prvním používaným je polyetheretherketon (PEEK). Jedná se o termoplast používající se ve zdravotnickém, elektrotechnickém a automobilovém průmyslu. Výhodou je jeho kombinace tepelných, mechanických a chemických odolností. Další odolný plast je polytetrafluorethylen, znám pod obchodním názvem jako teflon. Je ideálním materiálem při práci v extrémně vysokých teplotách. Slouží také jako ochranný materiál a vrstva teflonu je aplikována na nejrůznější povrchy [51; 52].

U skupiny plastů obsahující dvojné vazby mezi uhlíky je nebezpečí znehodnocení materiálu. Ozon atakuje dvojnou vazbu a reaguje podle následující reakce:



Tato reakce probíhá i u přírodního a syntetického kaučuku. Působení po delší dobu vysokou koncentrací ozonu dochází k degradaci materiálu. U gumových komponentů mechanickým namáháním vznikají trhliny (praskliny), které reakcí s ozonem křehnou až do úplného rozkladu [53].

2.6.3 Sklo a keramika

Křemenné sklo i keramika s obsahem Al_2O_3 jsou zcela inertní v prostředí s vysokým obsahem kyslíku a ozonu. Řadí se mezi nejvhodnější materiály pro práci s ozonem. Oba materiály obsahují plně oxidované molekuly, které další oxidaci již nepodléhají. Dochází však k adsorpci ozonu na povrch a následné reakce, které jsou v této práci sledovány.

Při vystavení vysokým teplotám je sklo náchylné k tepelným změnám. To může vést ke tvorbě prasklin, či úplného znehodnocení materiálu. Výhodou skelného materiálu je propustnost světla v části viditelného spektra, odolnost vůči chemickým látkám, nízká měrná tepelná a elektrická vodivost. Využívá se tedy v absorpční spektrofotometrii jako materiál pro měřicí kyvety. Je ideálním materiálem i pro nádoby a potrubí, které jsou vystaveny působení ozonu [54].

Naopak keramika z oxidu hlinitého má nízkou retenci tepla a vydrží tak vyšší teploty a není náchylná k teplotním šokům. Další výhodou je vedení tepla. Z těchto důvodů je tedy vhodnější používat keramiku v generátorech. Válcové generátory ozonu obvykle používají keramickou trubici umístěnou uvnitř vnější trubice. Keramická trubice působí jako bariéra a blokuje přímý výboj mezi elektrodami. Místo toho dochází k mnohem většímu počtu mikrovýbojů, které zefektivňují výrobu ozonu [55; 56].

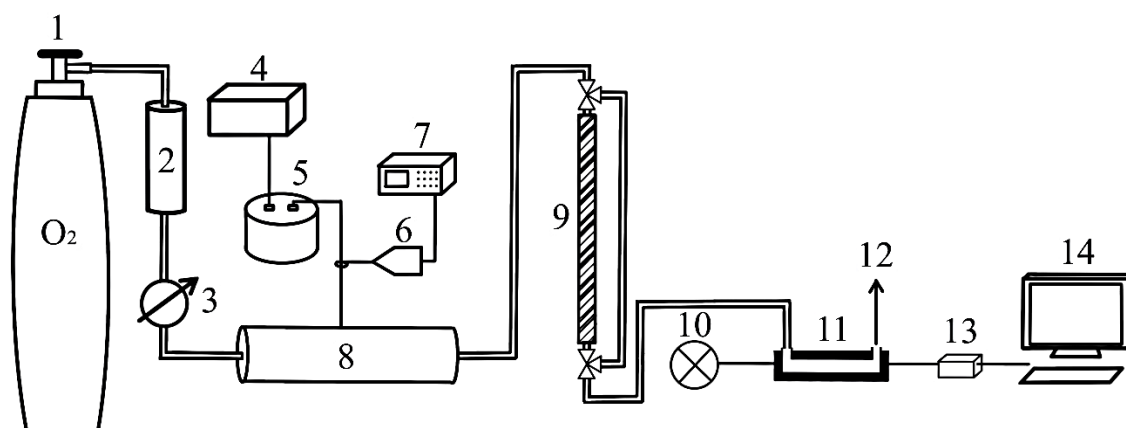
Keramické membrány jsou dále využívány u nízkotlaké membránové ultrafiltrace při úpravě pitné vody. Jedná se o účinnější odstraňování částic, mikroorganismů a velkých molekul přírodní organické hmoty. Ozonizaci, jako další část úpravy pitné vody, nelze použít současně s polymerními membránami. Důvodem je nízká chemická odolnost vůči působení ozonu. Existují smíšené keramické membrány, které ovlivňují rozklad ozonu. Předpokládá se, že katalytická ozonace uvnitř pórů membrány zmírňuje znečištěné membrány a účinněji degraduje organické znečišťující látky [57].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část diplomové práce úzce navazuje na bakalářskou práci. Byly provedeny sady experimentů s dalšími konstrukčními materiály. Používaná aparatura byla obdobná jako u předchozí práce. V této kapitole je popsána instrumentace používané aparatury a metodika experimentů. Koncentrace ozonu, generovaného dielektrickým bariérovým výbojem, byla stanovována absorpční spektrometrií.

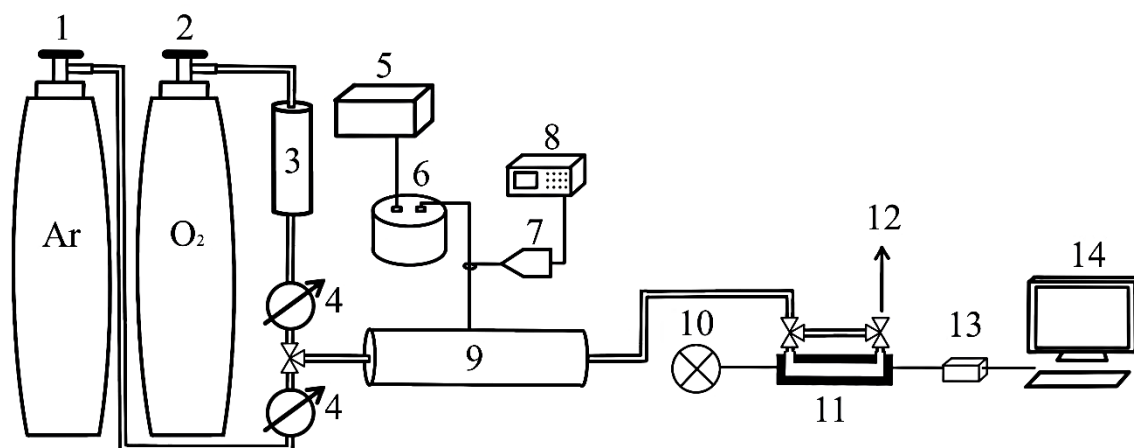
3.1 Instrumentace

Schéma znázorňuje zapojení aparatury, se kterou bylo pracováno ve většině experimentů (obrázek 16).



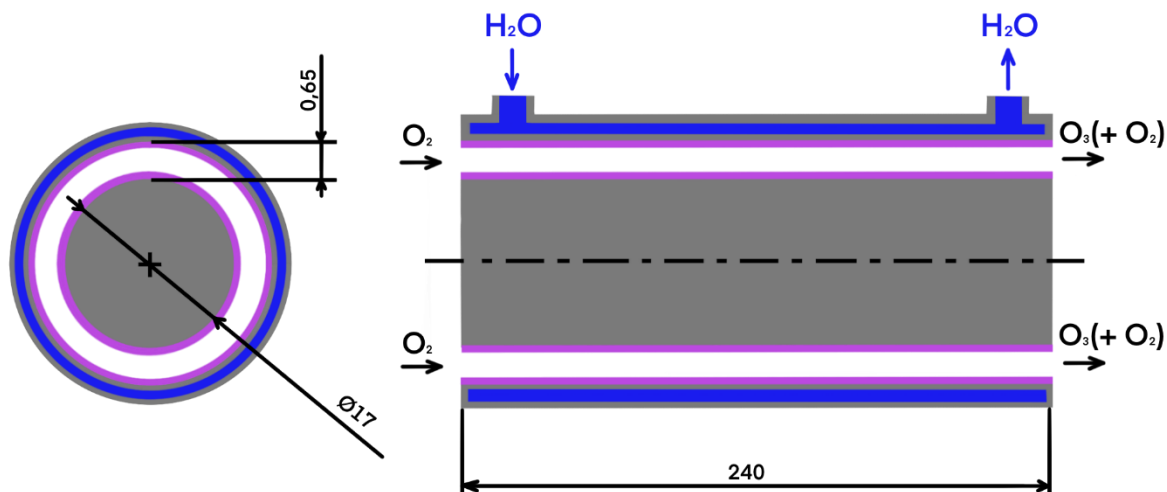
Obrázek 16 Schéma 1. aparatury: 1 – zásobní láhev kyslíku, 2 – zeolitové síto, 3 – regulátor průtoku, 4 – generátor vysokého napětí, 5 – transformátor, 6 – vysokonapěťová sonda, 7 – osciloskop, 8 – ozonizátor, 9 – zkoumaný materiál (trubička), 10 – zdroj světla, 11 – měřicí kyveta, 12 – odvod plynu, 13 – spektrofotometr, 14 – PC

Pro sledování průběhu vzniku ozonu v závislosti na změně reakční doby a změně složení pracovního plynu byla sestavena nová aparatura (obrázek 17). Byla odebrána reakční trubička a nahrazena průtočnou kyvetou. Aparatura umožňuje kontinuální snímání spekter, neboť měrná cela byla zároveň zkoumaným materiálem.



Obrázek 17 Schéma 2. aparatury: 1 – zásobní láhev argonu, 2 – zásobní láhev kyslíku, 3 – zeolitové síto, 4 – regulátory průtoků, 5 – generátor vysokého napětí, 6 – transformátor, 7 – vysokonapěťová sonda, 8 – osciloskop, 9 – ozonizátor, 10 – zdroj světla, 11 – měřící kyveta, 12 – odvod plynu, 13 – spektrofotometr, 14 - PC

Výroba ozonu probíhala ve válcovém ozonizátoru značky Lifetech, kde principem je DBD. Schéma ozonizátoru je znázorněno na obrázku 18. Vnější i vnitřní elektroda je zhotovena z nerezové oceli typu SS 316 L. Dielektrikem je korundová keramika typu Luxal 203 s minimálním obsahem Al_2O_3 99,5 %. Jelikož během výboje dochází k uvolnění tepla, je zapotřebí v systému mít chladicí médium. Okolo vnější elektrody byla přiváděna voda z vodovodního potrubí plastovými hadicemi o konstantní teplotě 15 °C.



Obrázek 18 Schéma ozonizátoru značky Lifetech

Vysokonapěťovou elektrodou je vnitřní válec o vnějším průměru 17 mm. Mezi elektrodami se nachází výbojová mezera o rozměru 0,65 mm. Celková délka ozonizátoru byla 240 mm.

Do generátoru byl ze zásobní láhve Linde Gas a.s. přiváděn kyslík o čistotě 99,999 9 %. Zvýšená vlhkost má negativní vliv na generaci ozonu, proto k zabránění přítomné vlhkosti byl plyn veden přes zeolitové síto. Průtok kyslíku byl řízen regulátorem značky Bronkhorst EL-FLOW Select, který pracuje na teplotním principu bypassovou metodou. Pracovní rozmezí

průtoku plynu bylo od 0–2 l/min. Během některých experimentů bylo pracováno s argonem. Jeho čistota odpovídala 99,996 %. Průtok argonu byl nastavován pomocí průtokoměru značky Omega (model FMA-A2407).

Zdrojem vysokofrekvenčního napětí byl generátor značky Lifetech s maximálním výkonem 700 W. V průběhu experimentu byly sledovány elektrické parametry pomocí osciloskopu Tektronix (TDS 2024C, 200 MHz, 2 GS/s) a vysokonapěťové sondy Tektronix (P6015A).

Koncentrace ozonu byla stanovována pomocí absorpční spektrometrie. Křemennou kyvetou o délce 10 cm pomocí optického kabelu procházel světelný paprsek. Zdroj záření UV-VIS-NIR značky Ocean Optics (DT-MINI-2-GS) obsahoval deuteriovou a wolfram-halogenovou lampu. Pro měření intenzity světelného paprsku sloužil spektrofotometr Ocean Optics (Red Tide USB650UV). Produkce ozonu byla pozorována v programu OceanView poklesem absorpčního spektra při 257 nm a data byla ukládána do počítače.

Pro propojení jednotlivých částí byly použity gumové hadičky a spoje byly utěsněny parafilmem. V experimentech bylo pracováno s různými materiály. Mezi zkoumané materiály patřila keramika dvou různých vnitřních průměrů, mosaz, nerez, teflon a silikon. Keramické trubičky byly typu Luxal 203 s minimálním obsahem Al_2O_3 99,7 %. Byly dodány firmou ESTCOM CZ – oxidová keramika a. s., ve které mají označení L8904-0180 a L8548-0180. Délky trubiček (hadic) byly rozdílné podle druhu experimentu. Vnitřní i vnější průměry jsou uvedeny v tabulce 3:

Tabulka 3 Parametry zkoumaných materiálů

Materiál	Vnitřní průměr (mm)	Vnější průměr (mm)	Délka (mm)
Keramika – větší	3,90	6,00	540
Keramika – menší	3,00	6,00	540
Mosaz	5,91	7,99	540
Nerez	3,72	5,95	540
Teflon	3,90	6,00	200–540
Silikon	4,93	7,99	200–540
Křemenná kyveta	11,90	14,20	100

3.2 Metodika experimentů

Během experimentů byl sledován vznik a zánik ozonu na stěnách různých materiálů, zmíněných výše. Do ozonizátoru byl vháněn kyslík, jeho průtok byl nastaven na 2 l/min a zároveň byl ozonizátor chlazen. Spuštěním generátoru vysokého napětí a nastavením výboje na hodnotu cca 8 kV došlo k zapálení DBD v ozonizátoru.

Během studie jednotlivých závislostí bylo zjištěno, že adsorpce ozonu na povrch materiálů je ovlivněna dobou průtoku generovaného ozonu. Před zahájením experimentů s povrchovými reakcemi bylo nutné nechat protékat studovaný materiál dostatečně dlouhou dobu ozonem (přibližně 45–60 min).

3.2.1 Vznik ozonu v závislosti na velikosti reakčního povrchu

V první sadě experimentů byla sledována závislost koncentrace vzniklého ozonu na délce silikonové a teflonové hadice. Ozon byl produkován po dobu 5 minut a po tuto dobu protékal hadicí – reakčním prostorem. Poté byl reakční prostor propláchnut kyslíkem (2 l/min) po dobu 10 sekund. Pomocí trojcestných ventilů byl odstaven reakční prostor na reakční dobu 3 minut. Před obnovením průtoku kyslíku (2 l/min) bylo spuštěno absorpční měření ozonu. Záznam absorpčních spekter byl nastaven na měření každých 10 milisekund po dobu 15 sekund. Délka hadic byla po každém měření postupně zkracována o 5 cm. Celkové rozmezí délky hadic bylo 50–20 cm.

3.2.2 Vznik ozonu v závislosti na pracovním plynu

V tomto experimentu byla sledována závislost vlivu použitého plynu při vyfukování ozonu z reakčního prostoru. Pro sledování této závislosti byl z předchozího měření vybrán pouze silikonový materiál. Po dobu 5 minut byl produkován ozon a po tuto dobu protékal reakčním prostorem. Následně byl reakční prostor propláchnut pracovním plynem po dobu 10 sekund. Na propláchnutí byl použit pro první sadu experimentů kyslík a na druhou sadu experimentů argon. V obou případech byl nastaven průtok plynu na hodnotu 2 l/min. V průběhu experimentů s kyslíkem byly proměřeny reakční časy t_r : 20, 30, 40 sekund a 1, 2, 3, 5, 10, 15 a 20 minut. Pro experimenty s propláchnutím argonem byly sledovány delší reakční časy t_r : 1, 5, 10 a 15 minut. V obou případech před spuštěním absorpčního měření koncentrace vzniklého ozonu byl obnoven průtok kyslíku (2 l/min). Absorpční spektra byla snímána každých 10 milisekund po dobu 15 sekund.

3.2.3 Vznik a zánik ozonu v závislosti na reakční době

Vznik ozonu na stěnách různých konstrukčních materiálů byl sledován v závislosti na reakční době. Mezi sledované materiály patřila keramika dvou různých vnitřních průměrů, mosaz a nerez. Délka zkoumaných trubiček byla 54 cm. Generovaný ozon systémem protékal po dobu 5 minut. Poté byl reakční prostor propláchnut kyslíkem po 10 sekund. Trojcestnými ventily byl uzavřen přístup plynu skrz zkoumaný materiál na reakční dobu 3 minuty. Po uplynutí reakční doby byl obnoven průtok kyslíku (2 l/min) a koncentrace ozonu byla zaznamenána pomocí absorpčního měření, kdy snímání spekter bylo nastaveno na každých 10 milisekund po dobu 20 sekund. Experiment byl vykonán pro reakční časy t_r : 4, 5, 6, a 7 minut.

Druhá část experimentu byla založena na pozorování rozkladu ozonu v závislosti na reakční době. Ozon byl produkován po dobu 5 minut a protékal tak skrz zkoumaný materiál. Pomocí trojcestných ventilů byl nejdříve odstaven reakční prostor i s ozonem a následně ihned vypnut výboj na reakční dobu 1 minutu. Před obnovením průtoku kyslíku pomocí ventilů bylo spuštěno snímání absorpčního spektra po 10 milisekundách po dobu 20 sekund. Měření bylo opakováno pro reakční časy t_r : 3, 4, 5, 7, 10 a 15 minut a již výše zmíněné konstrukční materiály o stejné délce (54 cm).

3.2.4 Časové rozlišení měření v kyvetě

Závěrem byl sledován průběh vzniku a zániku ozonu v křemenné měřící kyvetě. Bylo pracováno s aparaturou č.2 (obrázek 17). První sada experimentů byla věnována vzniku ozonu v křemenné kyvetě s možností časového rozlišení spekter. Ozon z ozonizátoru protékal kyvetou po dobu 5 minut. Poté byla kyveta proplachována kyslíkem po dobu 10 sekund a trojcestnými ventily uzavřena. Po dobu 20 minut byla snímána spektra po 100 milisekundách.

V druhé sadě experimentů byl zkoumán vznik ozonu v závislosti na složení pracovního plynu. Pracovním plynem byl kyslík, argon nebo jejich směs. Jednotlivá nastavení průtoků plynů pro vyfukování ozonu ze systému jsou uvedena v tabulce 4. Křemenná kyveta byla profukována pracovním plynem po dobu 10 sekund a následně trojcestnými ventily uzavřena. Absorpční spektra se začala snímat těsně před uzavřením po 100 milisekundách po dobu 400 sekund.

Tabulka 4 Složení pracovního plynu pro vyfukování

Číslo měření	Průtok O ₂ (l/min)	Průtok Ar (l/min)
1	2,0	0,0
2	1,6	0,4
3	1,2	0,8
4	0,8	1,2
5	0,4	1,6
6	0,0	2,0

Každý experiment o určitém složení pracovního plynu sloužícímu k vyfukování ozonu byl prováděn 5krát.

4 VÝSLEDKY

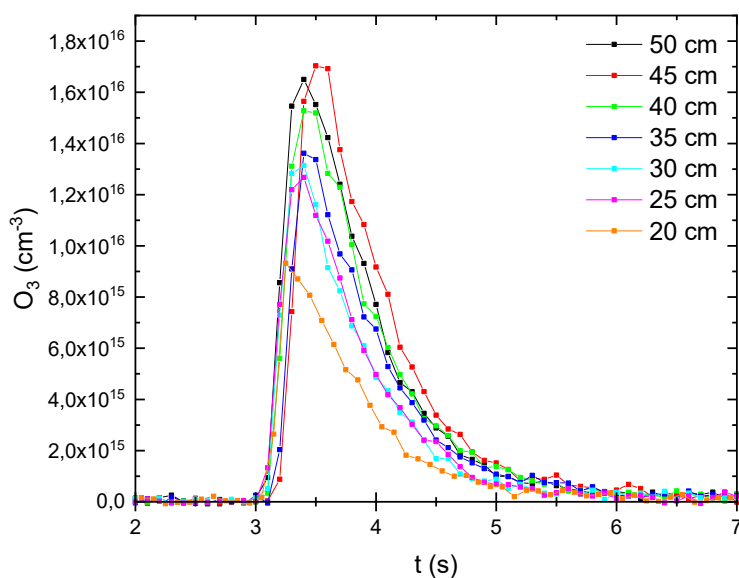
Předmětem diplomové práce bylo prostudovat reakce ozonu a kyslíku s povrchem konstrukčních materiálů. Sledovaným materiálem byla keramika o dvou různých vnitřních průměrech, mosaz, nerez, silikon a teflon. V první části byl sledován vznik ozonu v závislosti na délce silikonové a teflonové hadice. Dále byly provedeny experimenty se silikonovým materiálem a byla sledována závislost vzniku ozonu na druhu plynu použitého při vyfukování. V další části byl sledován vznik a zánik ozonu v závislosti na změně reakčního času pro zbylé konstrukční materiály, tedy keramika, mosaz a nerez. Závěrem byl sledován průběh vzniku ozonu přímo v křemenné kyvetě v závislosti na množství příměsi argonu.

Množství ozonu bylo stanovováno jako O_3 (cm^{-3}), což představuje vygenerovaný ozon na cm^3 vzduchu. Výsledné koncentrace byly následně přepočítány na moly.

4.1 Vznik ozonu v závislosti na velikosti reakčního povrchu

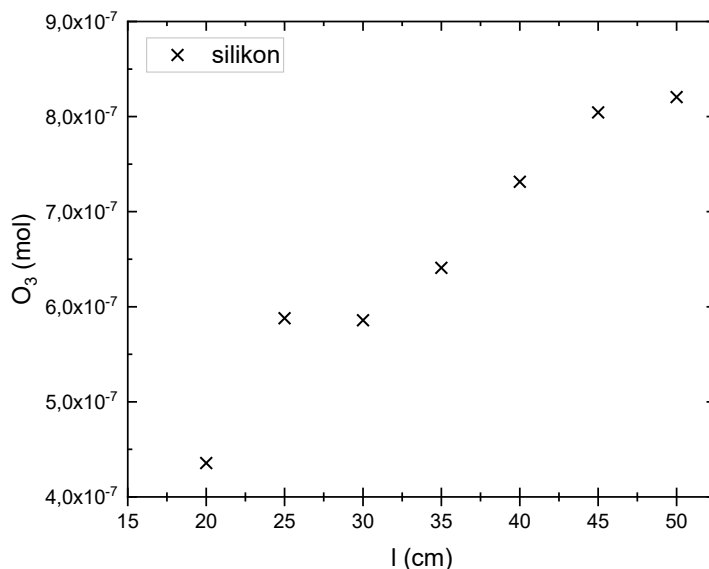
V sérii experimentů byl sledován vznik ozonu v závislosti na délce silikonové a teflonové hadice. Výběr těchto materiálů byl především díky snadnému zkracování délky hadic. Ve výsledku byl potvrzen předpoklad, že velikost reakčního prostoru téměř lineárně závisí na množství vzniklého ozonu.

Silikon se řadí mezi anorganicko-organické polymery, kde kostra řetězce je tvořena střídajícími se atomy kyslíku a křemíku. Chemická vazba je ozonem atakována a při dlouhodobém používání může dojít k úplné degradaci silikonové hadice. Přítomný kyslík má pravděpodobně příznivý vliv k produkci ozonu, avšak negativní ke stálosti materiálu.



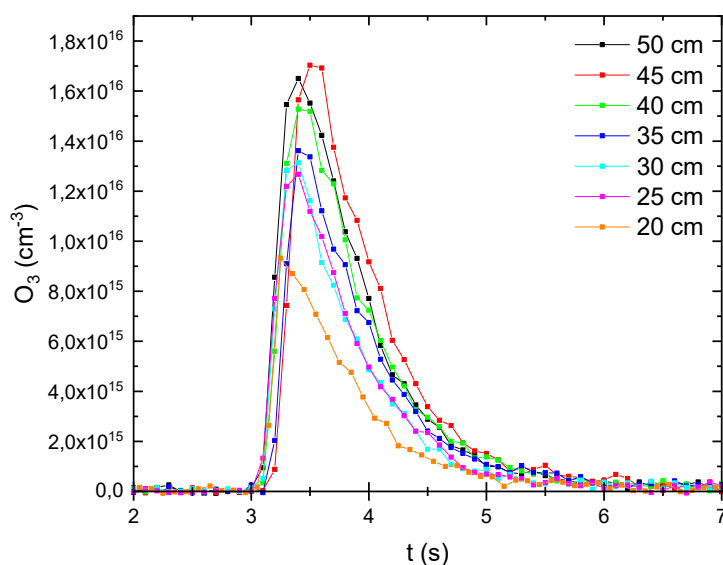
Obrázek 19 Závislost koncentrace vzniklého ozonu na čase měření pro silikonový materiál

Koncentrace vzniklého ozonu s rostoucí délkou reakční hadice roste (obrázek 19–20). Ozon vzniká reakcí molekulárního kyslíku v plynné fázi s kyslíkovým atomem, který se během působení výboje adsorboval na povrch silikonové hadice.



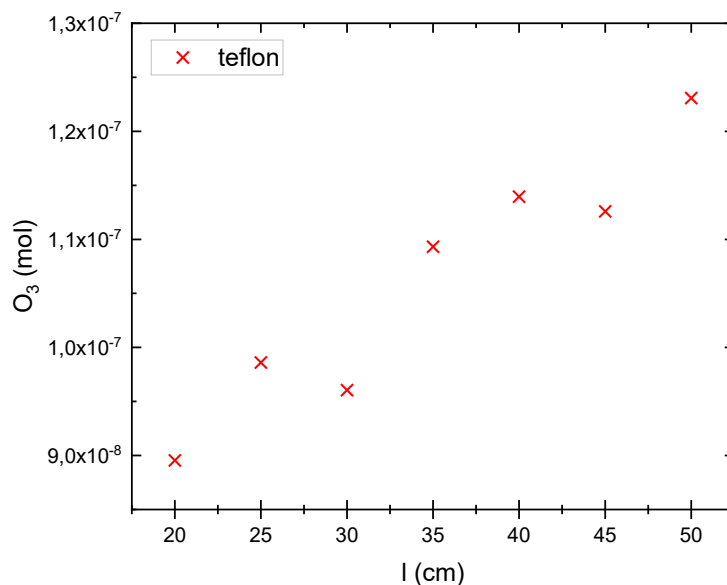
Obrázek 20 Závislost koncentrace ozonu na délce silikonové hadice

Polytetrafluorethylen je především znám pod svým obchodním názvem teflon. Syntetický polymer je odvozený od fluorovaného ethylenu. Jedná se o velmi stabilní materiál a inertní vůči agresivním chemickým látkám. Vazba uhlík-uhlík a uhlík-fluor je natolik silná, že ani delší doba působení ozonu nijak neovlivňuje materiál. Množství generovaného ozonu odpovídá ploše jednotlivých píků (obrázek 21).



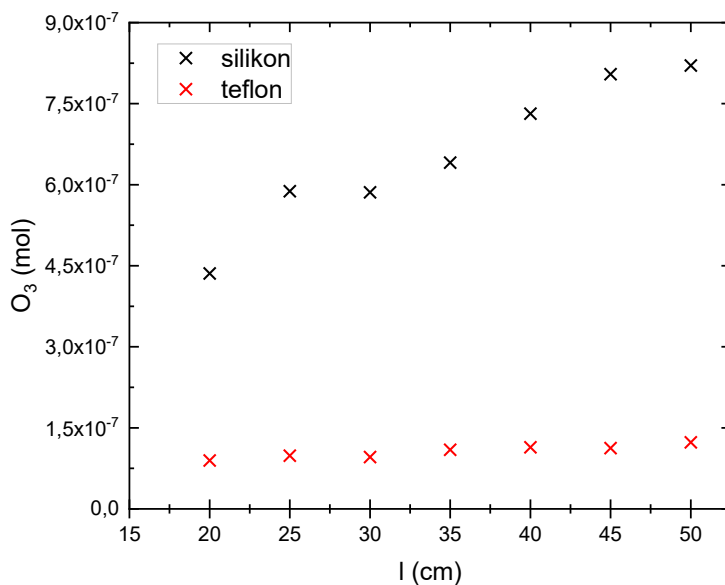
Obrázek 21 Závislost koncentrace vzniklého ozonu na čase měření pro teflonový materiál

Koncentrace vzniklého ozonu má obdobný trend a to, že roste s velikostí reakčního prostoru (obrázek 22). Množství vzniklého ozonu je tedy zapříčiněno objemovými reakcemi, které probíhají s adsorbovaným ozonem na povrchu.



Obrázek 22 Závislost koncentrace na délce teflonové hadice

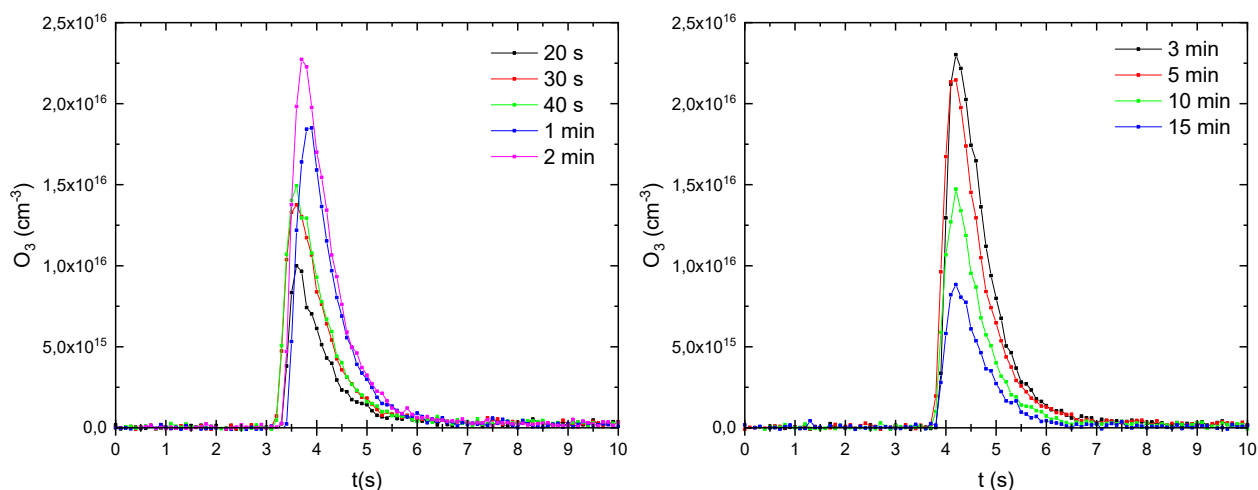
Ve srovnání těchto dvou materiálů (obrázek 23) jsou koncentrace vzniklého ozonu vyšší při použití silikonové hadice. Již výše zmíněné složení materiálu podporuje generaci ozonu. U teflonového materiálu docházelo ke ztlačení nižším koncentracím z důvodu silných uhlíkových vazeb.



Obrázek 23 Závislost koncentrace na délce – srovnání materiálů

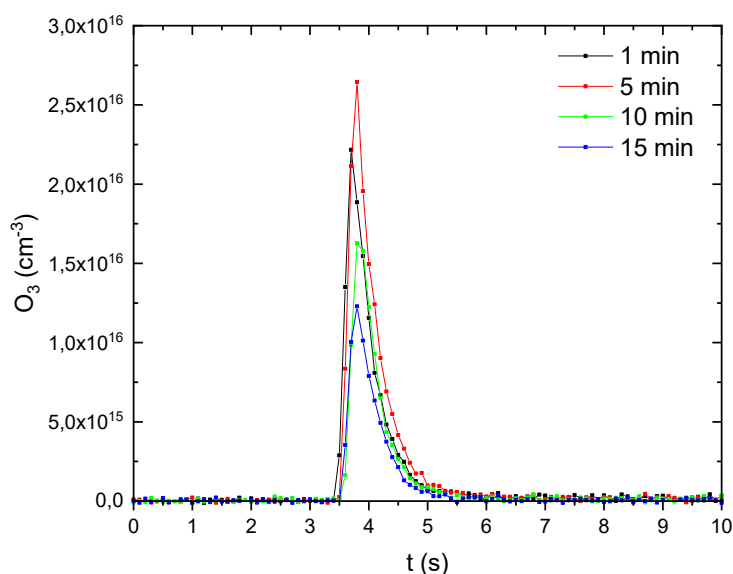
4.2 Vznik ozonu v závislosti na pracovním plynu

Z předchozího experimentu byl vybrán materiál pro další měření. V této části bylo soustředěno na závislost tvorby ozonu reakcí kyslíku se stěnami silikonového materiálu na použitém průtoku kyslíku či argonu. Pracovní plyn vyfukoval vzniklý ozon z reakčního prostoru a byl zde uzavřen po reakční dobu. Při vyfukování kyslíkem, ozon vznikal na povrchu silikonové hadice bez výboje po reakční dobu t_r : 20, 30 a 40 sekund, 1, 2, 3, 5, 10, a 15 minut. Průběhy jednotlivých měření byly rozděleny do dvou grafů pro lepší přehlednost (obrázek 24).



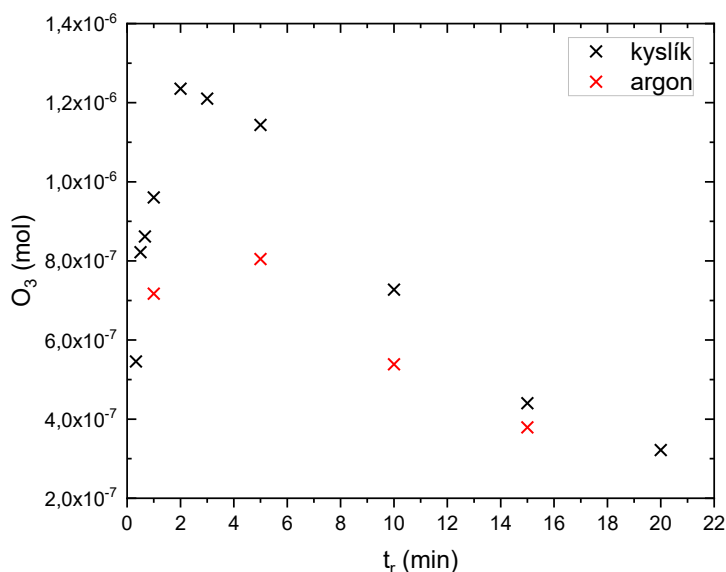
Obrázek 24 Závislost koncentrace vzniklého ozonu na čase měření pro pracovní plyn kyslík (vlevo – kratší reakční časy, vpravo – delší reakční časy)

Při práci s argonem byly sledovány pouze delší reakční časy t_r : 1, 5, 10 a 15 minut (obrázek 25).



Obrázek 25 Závislost koncentrace vzniklého ozonu na čase měření pro pracovní plyn argon

Z naměřených hodnot vyplývá, že produkce ozonu má prudký nárůst a po dosažení maximální koncentrace pozvolný pokles (obrázek 26). K nejvyšší koncentraci vzniklého ozonu bylo dosaženo během reakční doby 2 minut. Získané koncentrace jsou uvedeny v tabulce 5. Během produkce ozonu výbojem a po jeho vyfouknutí došlo k adsorpci molekul na povrchu silikonové hadici. Ozon je značně nestabilní plyn a dochází k rozkladu na kyslík a volný atom kyslíku. Ve srovnání použitého plynu pro vyfukování je koncentrace vzniklého ozonu vyšší při použití kyslíku. Tímto se potvrzují objemové reakce s volnými kyslíkovými atomy přítomnými na povrchu a dodávanými molekulami kyslíku.



Obrázek 26 Závislost koncentrace ozonu na reakční době pro pracovní plyn kyslík a argon

Tabulka 5 Koncentrace vzniklého ozonu v různé reakční době za použití kyslíku a argonu

Reakční doba	Koncentrace O ₃ při použití pracovního plynu · 10 ⁻⁷ (mol)	
	Kyslík	Argon
20 s	5,46	-
30 s	8,22	-
40 s	8,62	-
1 min	9,60	7,17
2 min	12,35	-
3 min	12,10	8,05
5 min	11,44	5,39
10 min	7,27	3,80
15 min	4,40	7,17

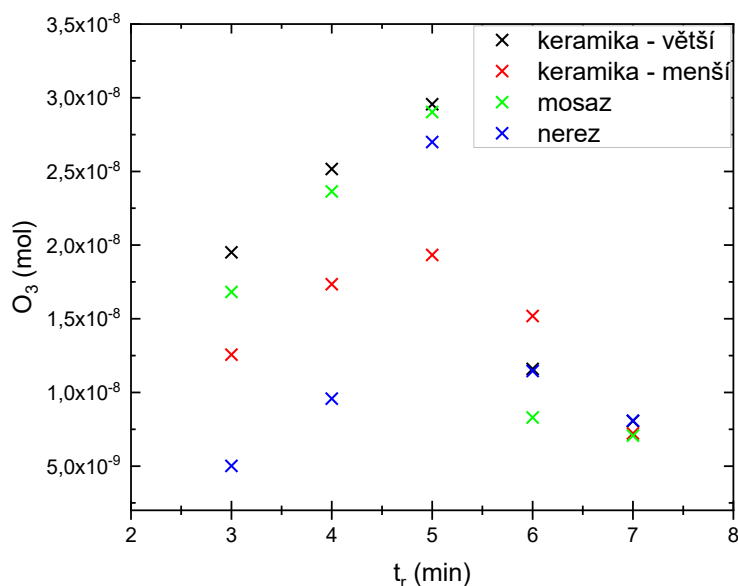
4.3 Vznik a zánik ozonu v závislosti na změně reakční doby

První část této série experimentů byla založena na sledování vzniku ozonu v závislosti na změně reakční doby. Keramický, mosazný a nerezový materiál byl podroben testování. Jelikož je pracováno s nízkou koncentrací vzniklého ozonu byla absorpční spektra zašuměná. Pomocí vyhodnocovacího programu však byly získány koncentrace ozonu, které jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6 Koncentrace vzniklého ozonu v různé reakční době pro konstrukční materiály

Reakční doba (min)	Koncentrace $O_3 \cdot 10^{-9}$ (mol)			
	Keramika – větší	Keramika – menší	Mosaz	Nerez
3	19,51	12,57	16,82	5,02
4	25,16	17,34	23,64	9,58
5	29,56	19,33	29,03	26,99
6	11,59	15,19	8,29	11,46
7	8,06	7,22	7,07	8,08

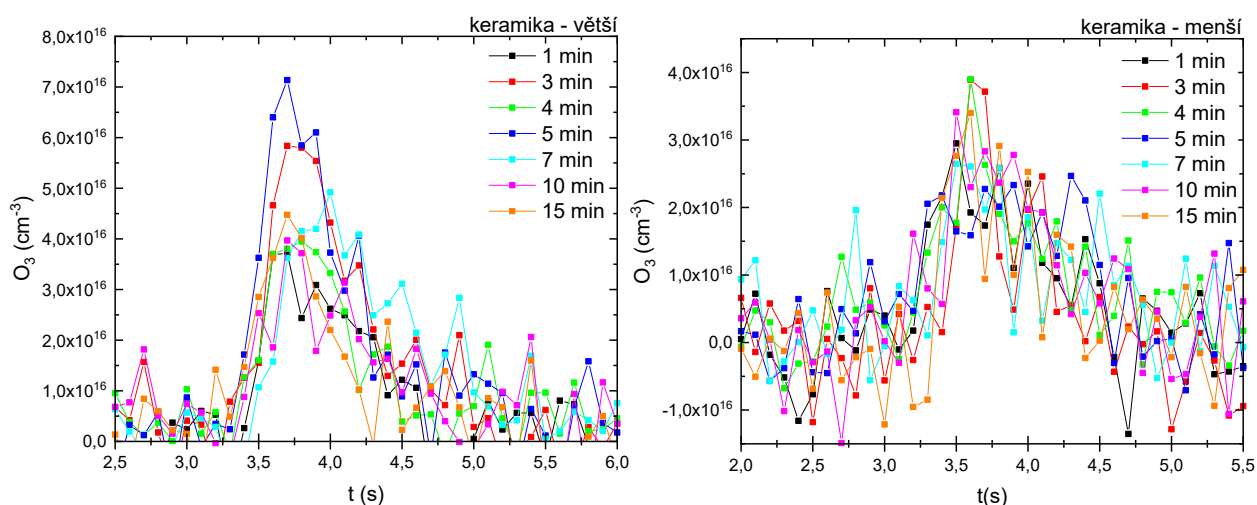
Do grafu byly vyneseny získané hodnoty koncentrace vzniklého ozonu (obrázek 27). Je zřejmé, že ozon je schopen adsorpce na pevný materiál a jeho rozklad je zdrojem kyslíkových atomů. Při delší reakční době molekuly nemají dostatečnou energii pro generaci ozonu. Proto koncentrace po dosažení maximální hodnoty pozvolna klesala. Dále bylo potvrzeno, že výsledná koncentrace vzniklého ozonu závisí na velikosti reakčního prostoru.



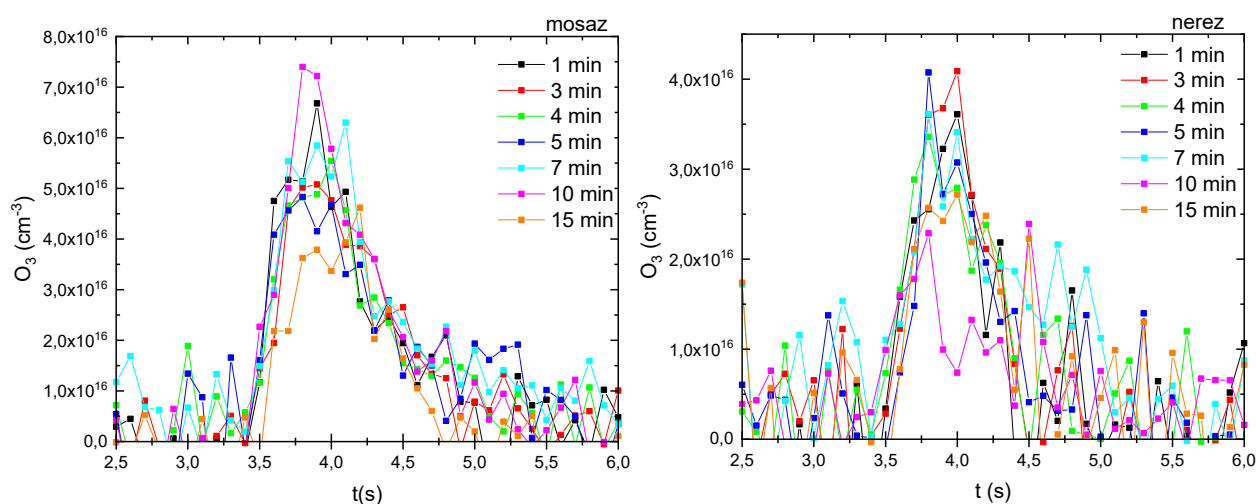
Obrázek 27 Závislost koncentrace ozonu na reakční době – sledování vzniku

Maximálních hodnot dosahuje koncentrace ozonu v reakčním čase 5 minut, jak je vidět na obrázku 27. Tento výsledek je ve shodě s výsledky z mé předešlé práce, kdy byl sledován vznik ozonu na měděném, hliníkovém a ocelovém materiálu. Je zřejmé, že mechanismy tvorby ozonu na konstrukčních materiálech jsou tedy podobné. Výsledky předchozí práce byly publikovány v Japanese Journal of Applied Physics [58], článek je v příloze této práce.

Druhá část experimentu byla zaměřena na zánik ozonu v závislosti na reakčním čase. Generovaný ozon byl uzavřen ve zkoumaném materiálu na proměnlivou reakční dobu. Průběhy změny koncentrace ozonu byly vyneseny do grafů (obrázek 28–29). Přestože tyto spektra byly opět zašuměné, jejich průběh je znatelně lepší, z důvodu řádově vyšší koncentrace.



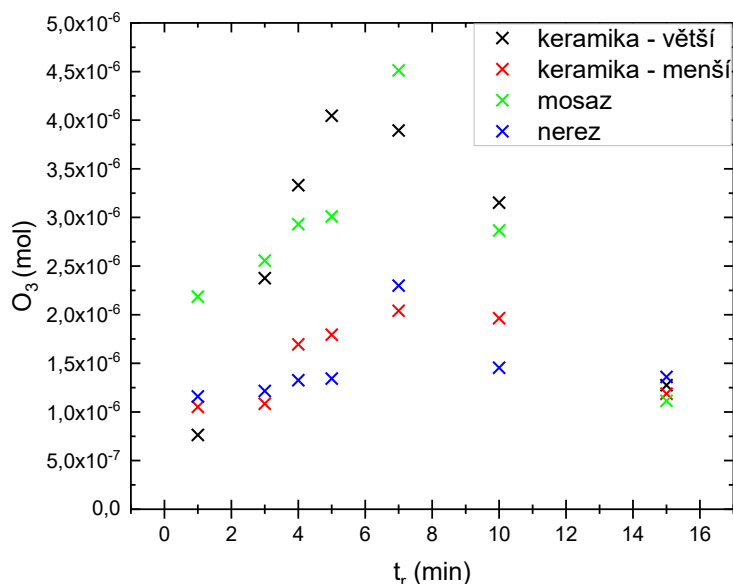
Obrázek 28 Závislost koncentrace ozonu na čase měření (keramika – větší a menší)



Obrázek 29 Závislost koncentrace ozonu na čase měření (mosaz a nerez)

Body celkové koncentrace ozonu byly vyneseny do grafu (obrázek 30). Obdobně jak u vzniku, tak i zániku bylo nejdříve dosaženo maxima a až poté docházelo k samovolnému rozkladu ozonu. Trendy závislostí jednotlivých materiálů byly obdobné. Koncentrace po

dosažení maxima následně pozvolna klesá. U trubičky vyrobené z mosazi byla zaznamenána nejvyšší koncentrace. Tato koncentrace mohla být ovlivněna velikostí vnitřního průměru kovové trubičky. Mosaz, jakožto slitina mědi a zinku, může katalyzovat rozklad ozonu. Volné atomové kyslíku pak následně reagují s přítomným kyslíkem za vzniku ozonu.



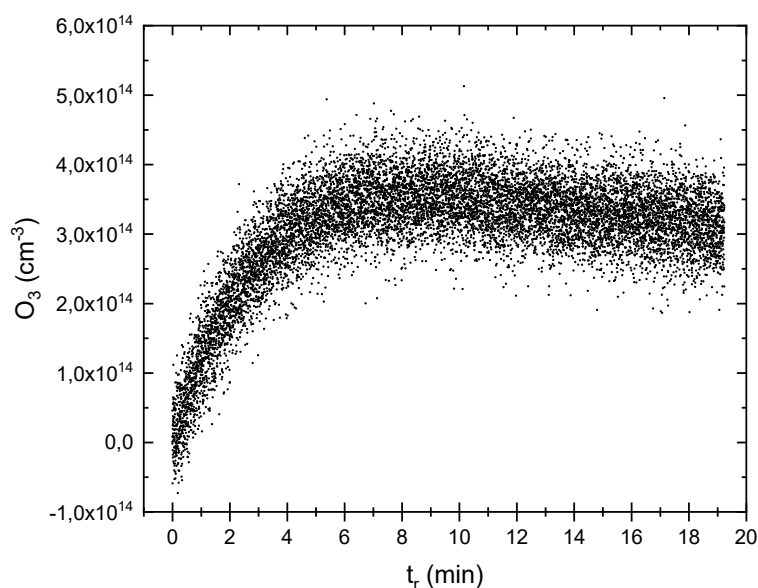
Obrázek 30 Závislost koncentrace ozonu na reakční době – sledování zániku

Během působení výboje systémem protéká generovaný ozón, molekulový i nezreagovaný atomární kyslík. Po odstavení průtoku plynu skrz materiál dochází k několika reakcím. První možnou reakcí je reakce atomárního kyslíku s molekulovým kyslíkem za vzniku ozonu. Jedná se tedy o objemovou reakci. V druhém případě adsorbovaný ozon na povrchu podléhá samovolnému rozkladu. Vzniklé atomární kyslíky interagují opět s molekulou kyslíku. Povrchové procesy v tomto případě je možné popsat Eley-Ridealovým mechanismem.

4.4 Průběh vzniku ozonu

Cílem poslední sady experimentu bylo prostudovat průběh vzniku ozonu v křemenné měřicí kyvetě. Zároveň v druhé části experimentu byl sledován vliv příměsi argonu v různých poměrech na vznik ozonu.

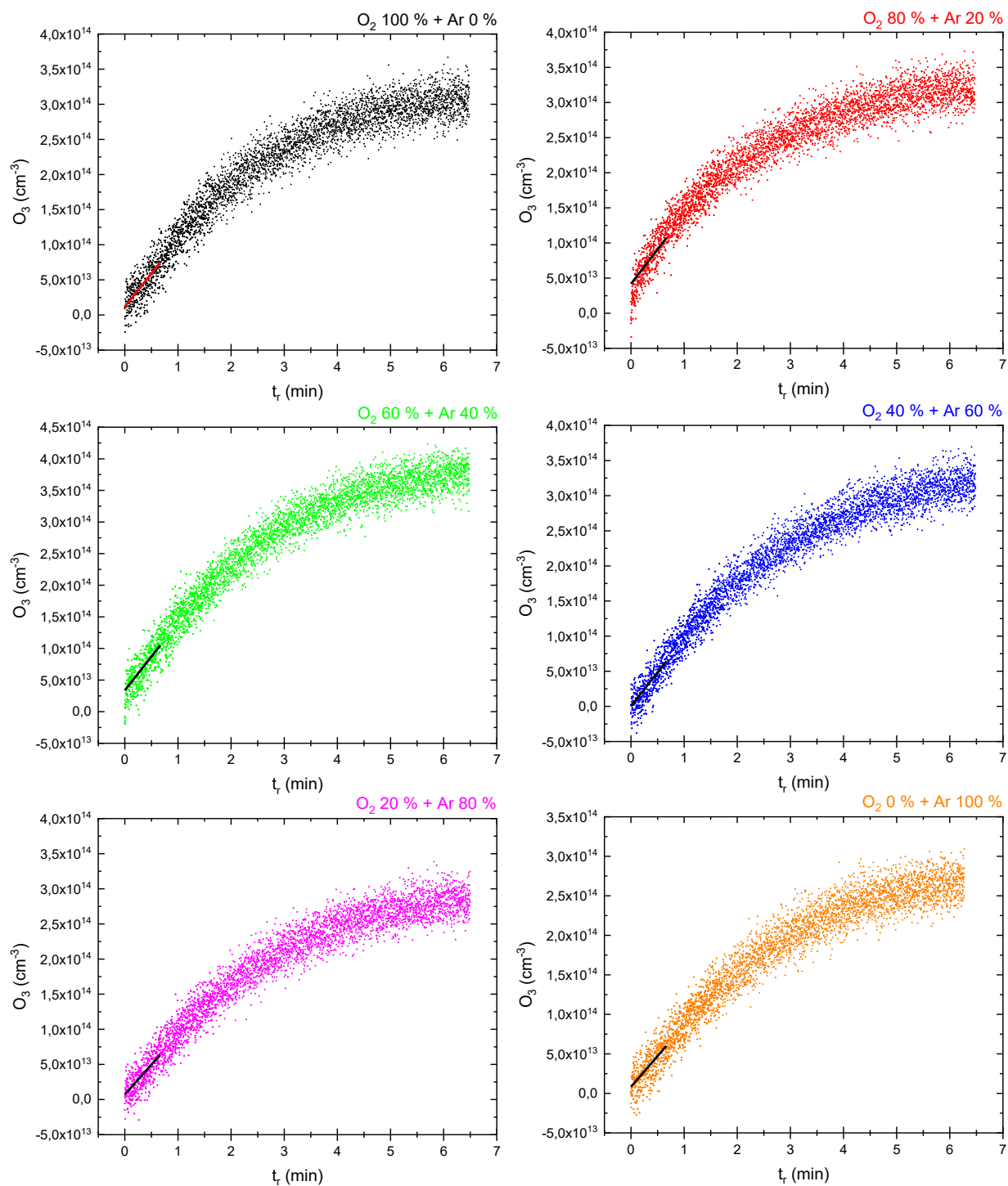
Během prvního měření v této sérii byl sledován průběh vzniku ozonu v měřicí kyvetě. Po vyfouknutí ozonu a odstavení měřicí cely byly snímány spektra po dobu 20 minut (obrázek 31). Na rozdíl od předchozích experimentů bylo měření kontinuální. Nejdříve docházelo k rychlému nárůstu koncentrace s dosažením maxima vzniklého ozonu v okolí 6 minut. Poté docházelo k pozvolnému snižování koncentrace tedy k samovolnému rozkladu ozonu.



Obrázek 31 Závislost koncentrace ozonu na reakčním čase v měřicí kyvetě

Křemenné sklo se řadí mezi inertní materiál vůči působení ozonu. Díky tomuto sledování bylo potvrzeno, že opět dochází k adsorpci molekul ozonu na povrchu. Rozkladem adsorbovaného ozonu vzniká volný atomární kyslík, který podléhá reakci s přítomnou molekulou kyslíku. Difúzi dochází k transportu plynu do středu kyvety, skrz kterou prochází světelný paprsek. Ve srovnání s již výše zmíněnou bakalářskou prací a její publikací [58] byl tento průběh obdobný jako u ostatních sledovaných materiálů. Povrchové procesy tedy probíhají podobně, bez významné závislosti na složení materiálu.

Poslední série experimentů je založena na sledování vlivu příměsi argonu na vznik ozonu povrchovými procesy a porovnány s použitím čistého kyslíku. Směs argonu a kyslíku byla použita pro vyfukování ozonu z křemenné kyvety a v ní následně uzavřená. Jednotlivé experimenty byly opakovány vždy 5krát. Data byla zprůměrována a vynesena do grafů (obrázek 32).



Obrázek 32 Závislosti koncentrace ozonu na reakčním (měřícím) čase pro všechny směsi

Ve všech případech byla lineární část průběhu vzniku ozonu proložena přímkou ve tvaru:

$$y = ax + b \quad (55)$$

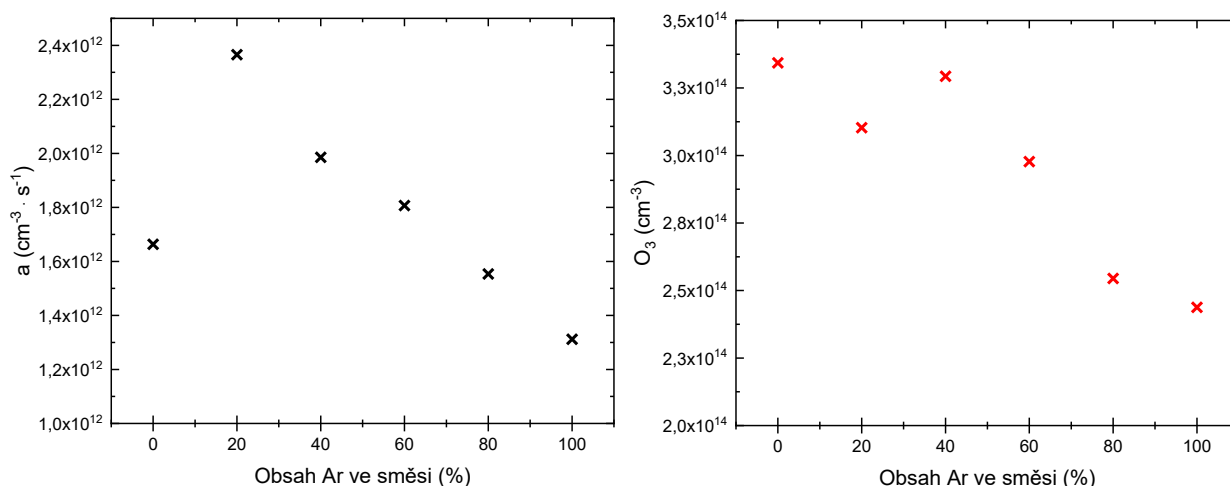
kde a je směrnici přímky a b posunutí na ose y . Směrnice byla vypočítaná v programu Origin.

Rozmezí lineární části bylo bráno od počátku po čtyřstou hodnotu snímaného spektra. Tato hodnota odpovídá reakčnímu času 40 sekund. Směrnice přímky udává rychlost vzniku ozonu a jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Získané hodnoty koncentrace ozonu, směrnice přímky a nejistoty pro různé směsi plynu

Obsah Ar (%)	Množství O ₃ v 6 minutě · 10 ¹⁴ (cm ⁻³)	$a \cdot 10^{12}$ (cm ⁻³ · s ⁻¹)	Nejistota měření · 10 ¹² (cm ⁻³ · min ⁻¹)
0	3,44	1,66	0,09
20	2,97	2,37	0,08
40	3,51	1,99	0,08
60	3,24	1,81	0,07
80	2,95	1,55	0,07
100	2,61	1,31	0,07

Hodnoty směrníc byly vyneseny do grafu v závislosti na změně obsahu argonu ve směsi a v této závislosti byly vyneseny i hodnoty množství ozonu v 6 minutě (obrázek 33). Průběh těchto závislostí může mít několik variant řešení. K rychlejšímu vzniku ozonu dochází za použití směsi s obsahem 20, 40 a 60 %. Tento jev může být vysvětlen tím, že atom argonu působením vysokého napětí ojediněle přechází do excitovaného stavu [33]. Reakcí s přítomnou molekulou kyslíku dojde k rozpadu vazby a vznikají tak dva atomární kyslíky. Je-li obsah kyslíku menší než 40 % rychlost vzniku ozonu je nižší. Druhou variantou je předpoklad, že na průběh vzniku ozonu povrchovými reakcemi má vliv opracovanost materiálu. Během experimentů bylo důležité nejdříve nechat spuštěný výboj, aby adsorpce ozonu na povrch byla dostatečná. Pravděpodobně k nedokonalé absorpci došlo při použití samotného kyslíku.



Obrázek 33 Závislost směrnice lineárního nárůstu na procentuálním obsahu argonu ve směsi pracovního plynu (vlevo), Závislost množství vzniklého ozonu na procentuálního obsahu argonu ve směsi pracovního plynu (vpravo)

4.5 Teoretický model

Pro numerický model byly použity rovnice (49–53). V případě, že je reakčním (pracovním) plynem pouze argon, dochází ke vzniku ozonu podle Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu, tj podle rovnice (53). Předpokládáme, že koncentrace všech aktivních míst na povrchu je 10^{16} cm^{-2} [59; 60]. Na začátku experimentu je koncentrace ozonu velice nízká, tudíž je možné zanedbat rovnice vedoucí k zániku ozonu (49–51). Jestliže je reakčním plynem pouze argon, tak nebude ozon vznikat reakcí kyslíku z objemu (52). Pro rovnici (53) je možné určit rychlostní koeficient následujícím způsobem. Pro rovnici (53) platí kinetická rovnice ve tvaru:

$$\frac{d n(\text{O}_S)}{dt} = -k \cdot n(\text{O}_S) \cdot n(\text{O}_{2S}). \quad (56)$$

Předpokládáme, že $n(\text{O}_S)$ a $n(\text{O}_{2S})$ se rovnají. Dostáváme zjednodušený tvar rovnice:

$$\frac{d n(\text{O}_S)}{dt} = -k \cdot n^2(\text{O}_S). \quad (57)$$

Řešením diferenciální rovnice je:

$$n(\text{O}_S) = \frac{n_0(\text{O}_S)}{1 + n_0(\text{O}_S) \cdot k \cdot t}. \quad (58)$$

Pro koncentraci vzniklého ozonu pak platí vztah:

$$n(\text{O}_3) = \frac{S}{V} \cdot (n_0(\text{O}_S) - n(\text{O}_S)). \quad (59)$$

Po dosazení povrchu a objemu válce je výsledný vztah:

$$n(\text{O}_3) = \frac{2}{R} \cdot (n_0(\text{O}_S) - n(\text{O}_S)), \quad (60)$$

kde R je poloměr křemenné kyvety. Dosazením a následnou úpravou pak platí vztah:

$$n(\text{O}_3) = \frac{2}{R} \cdot \frac{n_0^2(\text{O}_S) \cdot k \cdot t}{1 + n_0(\text{O}_S) \cdot k \cdot t}. \quad (61)$$

Pro nízké hodnoty t jdoucí k 0, dostáváme vztah:

$$n(\text{O}_3) = \frac{2}{R} \cdot n_0^2(\text{O}_S) \cdot k \cdot t, \quad (62)$$

z toho vyplývá, že vztah pro směrnici přímky je ve tvaru:

$$a = \frac{2}{R} \cdot n_0^2(\text{O}_S) \cdot k. \quad (63)$$

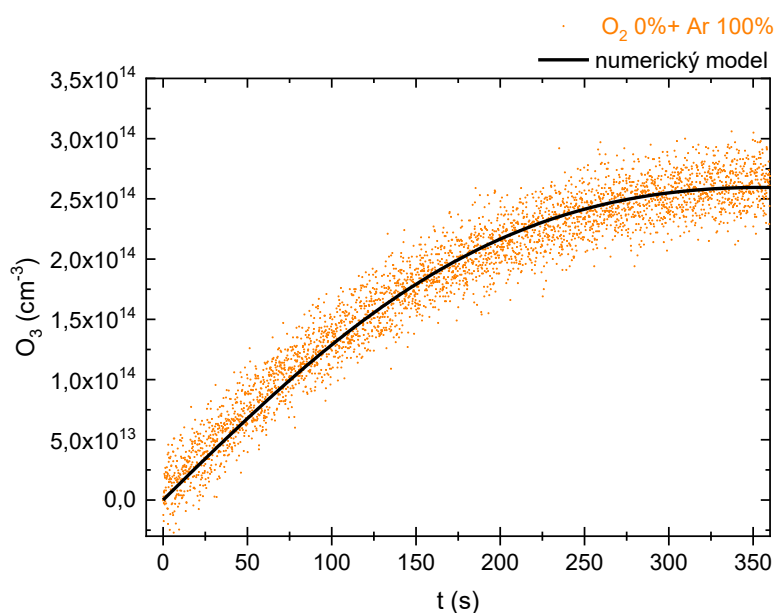
Vyjádřením rychlostní konstanty získáme vztah:

$$k = \frac{a \cdot R}{2 \cdot n_0^2(\text{O}_\text{S})}, \quad (64)$$

kde počáteční koncentrace odpovídá $n_0(\text{O}_\text{S}) = 10^{16}/2 \text{ cm}^{-2}$.

V grafu zobrazující průběh při použití 100 % argonu na obrázku 31 je pro malé časy závislost opravdu lineární. Hodnota odečtené směrnice z grafu je $1,31 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (tabulka 7) a vypočítaná hodnota rychlostní konstanty odpovídá $k = 1,56 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

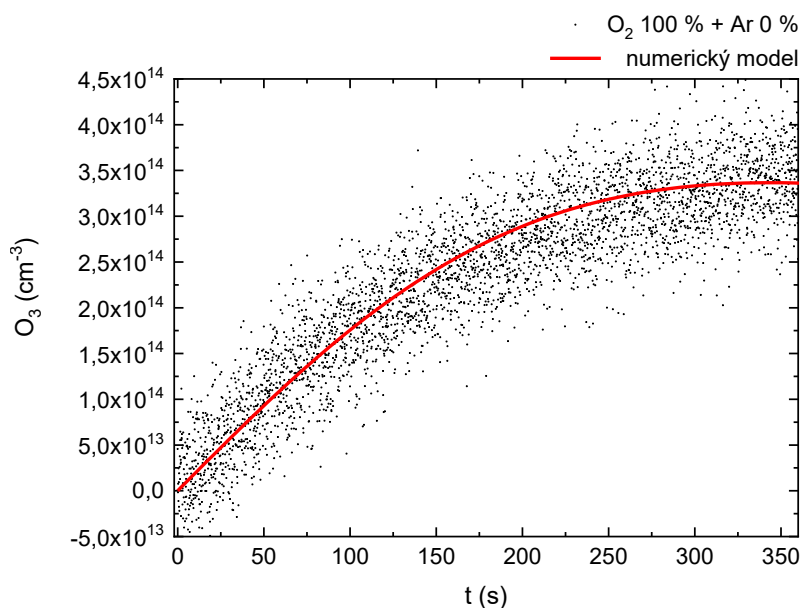
Na obrázku 34 je vynesena fit numerického modelu na naměřená data. Kinetické rovnice a rychlostní koeficienty pro vznik ozonu byly převzaty z publikace [49]. Průběh modelu se shoduje s průběhem vzniku ozonu na povrchu křemenné kyvety s použitím argonu. Z numerického modelu byla určena rychlostní konstanta $k = 1,69 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Tento výsledek je v dobré shodě s hodnotou získanou výpočtem výše. Byl potvrzen předpoklad probíhajících procesů na povrchu křemenné kyvety.



Obrázek 34 Závislost koncentrace vzniklého ozonu na reakčním čase s proložením numerickým modelem (obsah argonu 100 %)

V případě, že je pracovním plynem pouze kyslík, na povrchu probíhají navíc reakce podle Eley-Rideal mechanismu. Popis jednotlivých reakcí by byl velice rozsáhlý pro tvorbu modelu. Proto rychlostní konstanta byla určena fitováním a její hodnota odpovídala $k' = 1,0 \cdot 10^{-28} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Fit numerického modelu na naměřená data je zobrazen na obrázku 35.

Rychlost tvorby ozonu při použití samotného kyslíku byla nižší než při použití argonu. Jak již bylo výše zmíněno, probíhají zde procesy jak Langmuir-Hinshelwood, tak i Eley-Ridel. Pravděpodobně proto je výsledná rychlost vzniku ozonu nižší.



Obrázek 35 Závislost koncentrace vzniklého ozonu na reakčním čase s proložením numerickým modelem (obsah kyslíku 100 %)

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem diplomové práce byla studie reakcí ozonu a kyslíku na povrchu konstrukčních materiálů. Bylo sledováno několik ovlivňujících faktorů pro vznik a zánik ozonu. Ozon vznikal interakcí kyslíku s adsorbovaným ozonem na stěnách zkoumaných materiálů. Podle metodiky experimentů bylo pracováno za určitých podmínek.

V první sadě experimentů byl sledován vznik ozonu v závislosti na velikosti reakčního povrchu. Silikonový a teflonový materiál byl podroben testování. Díky svým vlastnostem byly hadice jednoduše upravovány do příslušné délky. Z výsledků je potvrzeno, že množství vzniklého ozonu je závislé na velikosti reakčního povrchu. Bylo dosaženo téměř lineární závislosti. Řádově vyšší koncentrace vzniklého ozonu byla získána u silikonového materiálu. Nevýhodou tohoto materiálu je rychlá degradace.

Z předchozího experimentu byl vybrán silikonový materiál pro další měření. V této sadě experimentů byl studován vliv pracovního plynu na vznik ozonu. Z výsledků je zřejmé, že při použití kyslíku pro vyfukování docházelo ke vzniku ozonu o vyšších koncentracích v porovnání s použitým argonem. Bylo potvrzeno, že adsorbovaný ozon se na povrchu rozkládá a vzniklý atomární kyslík reaguje s molekulou kyslíku z reakčního objemu.

V další sérii experimentů bylo provedeno měření, založeno na vzniku a zániku ozonu v závislosti na změně reakční doby. Keramika o dvou různých průměrech, mosaz a nerez byly podrobeny zkoumání reakcí s ozonem. Jako v prvním experimentu, tak i u keramického materiálu byla potvrzena závislost reakčního povrchu. Vznik i zánik ozonu měly obdobné trendy závislosti koncentrace ozonu na reakčním čase. Po dosažení maximální koncentrace docházelo k jejímu poklesu. Ve srovnání s bakalářskou prací byl potvrzen průběh vzniku ozonu a maximální koncentrace byla dosažena okolo 5 minuty. Dekompozice ozonu není nijak výrazně ovlivňována řadou zkoumaných materiálů. Průběh zániku byl ve srovnání odlišný, pravděpodobně byl ovlivněn velikostí reakčního prostoru.

Jelikož aparatura neumožňuje sledovat průběh koncentrace přímo ve zkoumaném materiálu, byla sestavena nová aparatura. Kontinuálním snímáním spekter byl sledován průběh vzniku přímo v měřicí kyvetě a sledovaným materiálem bylo tedy křemenné sklo. Získaný průběh byl porovnán s třetím experimentem, respektive se vznikem ozonu na keramickém, mosazném a nerezovém povrchu. Reakční doba pro dosažení maximální koncentrace byla o minutu delší, tedy okolo 6 minuty. Tento rozdíl může být zapříčiněn aparaturou, se kterou bylo pracováno. U předchozích experimentů byl ozon vyfukován z reakčního prostoru do měřicí kyvety. Během této dráhy mohl ozon adsorbovat na povrchu a výsledné koncentrace ozonu mohly být tímto ovlivněny. Nicméně průběh je obdobný. Po dosažení maximálního množství ozonu s delším reakčním časem převládá samovolný rozklad ozonu, a tedy koncentrace klesá. V druhé části byl sledován vliv příměsi argonu na průběh vzniku ozonu povrchovými reakcemi. Získané hodnoty směrnic poukazují, že vyšší obsah argonu vede ke zpomalení vzniku ozonu. S vyšším obsahem kyslíku se předpokládá, že nárůst koncentrace vzniklého ozonu je strmější. Bohužel k tomuto předpokladu nebylo měřením dosaženo. Chyby mohly být způsobeny rozdílným množstvím adsorbovaného ozonu na povrchu křemenné kyvety.

Závěrem byly vytvořeny dva numerické modely pro různé pracovní plyny. První model byl vytvořen pro obsah argonu 100 % a druhý pro obsah kyslíku 100 %. Bylo potvrzeno, že při použití argonu na povrchu křemenné kyvety převažovaly procesy podle Langmuir-Hinshelwood mechanismu. Rychlostní konstanty získány výpočtem a z numerického modelu se shodovaly s malou odchylkou. V druhém případě, kdy pracovním plynem je pouze kyslík, probíhají i reakce podle Eley-Rideal mechanismu. Pro výpočet rychlostní konstanty by bylo zapotřebí brát v úvahu veškeré reakce. Hodnota rychlostní konstanty byla proto pouze odečtena z fitu.

Tématem jsem se zabývala dlouhodobě a výsledky mé předchozí práce byly publikovány v Japanese Journal of Applied Physics, článek je přílohou diplomové práce. Stejně tak i výsledky této práce budou publikovány a budou přínosem pro popis povrchových procesů ozonu s konstrukčními materiály.

Cíle diplomové práce byly splněny. Byly prostudovány povrchové reakce ozonu a kyslíku na konstrukčních materiálech. Jako pokračování této práce se nabízí prostudování povrchových procesů na různých konstrukčních materiálech. Tím je myšleno, že bude sestavena nová aparatura, kde skrz nebo v blízkosti povrchu zkoumaného materiálu bude procházet záření. Z časových důvodů tato aparatura nebyla sestrojena. Další možností je prostudovat vliv příměsí inertních plynů na vznik ozonu povrchovými procesy.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HORVÁTH, M., L. BILITZKY a J. HÜTTNER. *Ozone*. Budapest: Akadémiai Kaidó, 1985. ISBN 963 05 33588.
- [2] GREENWOOD, N.N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the Elements*. 2. School of Chemistry, University of Leeds, U.K.: Butterworth-Heinemann, 1997. ISBN 978-0-7506-3365-9.
- [3] ŘEHÁČEK, V. *OCHRANA OZÓNOVÉ VRSTVY ZEMĚ V CESKE REPUBLICE*. *Chem. Listy*. 1998, **92**, 767-771.
- [4] STUCKI, Samuel. *Process technologies for water treatment*. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 1468485563.
- [5] *Co je ozon?*. Profi ozon [online]. Praha: <https://profiozon.cz/>, 2019 [cit. 2019-05-17]. Dostupné z: <https://profiozon.cz/co-je-ozon/>
- [6] *Gas Encyclopedia Air Liquide* [online]. Air Liquide Group: © Air Liquide 2018, 2018 [cit. 2018-12-20]. Dostupné z: <https://encyclopedia.airliquide.com/>
- [7] VANÍČEK, K. a M. SOLDÁN. *Dlouhodobé změny ozonové vrstvy nad územím České republiky: Long-term changes of the ozone layer over the Czech Republic. 1*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2012. Vědecké monografie (Vydavatelství a nakladatelství Aleš Čeněk). ISBN 978-80-87577-07-3.
- [8] KOZUBEK, Michal. *Ozónová díra - ohrožení pro lidstvo?: Poškození ozonoféry a jeho důsledky aneb Kdo vykopal ozonovou díru a kdo do ní spadne*. Brno: CCB, 1993. ISBN 80-858-2503-1.
- [9] JECH, Č. *V zájmu života ochraňujme ozonovou vrstvu*. 2., rozš. vyd. Praha: Děti Země, 1993. ISBN 80-901-3554-4.
- [10] LIPPERT, E. *Ozónová vrstva Země: vznik, funkce, poškozování a jeho důsledky, možnosti nápravy*. 1. Praha: Vesmír, 1995. ISBN 80-853-6861-7.
- [11] *Aplikace ozónových technologií. Provozdušňovací technologie firmy Aquatech Environmental Systems Ltd.* [online]. Praha: Aplikace O3, 2006 [cit. 2018-12-13]. Dostupné z: <http://www.aplikaceo3.cz/?page=3>
- [12] DUŠEK, L. *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály*. *Chem. Listy*. 2010, 104, 846-854.

- [13] *Mobilní úprava vody*. AquaOzon [online]. Mírové náměstí 65, 432 01 Kadaň: F & R, s.r.o., 2013 [cit. 2020-12-15]. Dostupné z: <http://www.aquaozon.cz/aquaozon-32-mobilni-upravna-vody>
- [14] DŘÍMAL, Jiří a Aleš HRDLÍČKA. *OZONOVÉ TECHNOLOGIE PRO PLAVECKÉ BAZÉNY*. Brno, 2005. Dostupné také z: <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/ozon2005.pdf>
- [15] HEIM, C a K GLAS. *Ozone I: characteristics/generation/possible applications: characteristics/generation/possible applications*. Brew Sci. 2011, 64, 8-12.
- [16] MAZÁNKOVÁ, V. *Plazmochemické procesy a jejich aplikace*. Brno, 2018. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
- [17] KOGELSCHATZ, U. *Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications: their history, discharge physics, and industrial applications*. Plasma chemistry and plasma processing. Springer, 2003, 23(1), 1-46. ISSN 0272-4324.
- [18] RAKNESS, Kerwin L. *Ozone in drinking water treatment: process design, operation, and optimization: process design, operation, and optimization*. American Water Works Association, 2011. ISBN 1613000227.
- [19] ŠTAHEL, P. *Dielektrické bariérové výboje a jejich aplikace*. Brno, 2012. Habilitační práce. MASARYKOVA UNIVERZITA Přírodovědecká fakulta.
- [20] *Electrostatic Precipitators - Lodge Cottrell*. Lodge Cottrell [online]. UK: Lodge Cottrell, 2005 [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <http://www.lodgecottrell.co.uk/emissions/technologies/electrostatic-precipitators/>
- [21] YAO, Shuiliang, Zuliang WU, Jingyi HAN, Xiujuan TANG, Boqiong JIANG, Hao LU, Sin YAMAMOTO a Satoshi KODAMA. *Study of ozone generation in an atmospheric dielectric barrier discharge reactor*. Journal of Electrostatics. 2015, **75**, 35-42. ISSN 0304-3886. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.elstat.2015.03.001>
- [22] VRBKA, Tomáš. *Napěťová pevnost plynného dielektrika*. Plzeň, 2015. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Doc. Ing. Eva Mullerová, Ph.D.
- [23] WANG, Chuang, Xi CHEN, Jiting OUYANG, Tie LI a Jialu FU. *Pulse Current of Multi-Needle Negative Corona Discharge and Its Electromagnetic Radiation Characteristics*. Energies. 2018, 11(11). ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:[10.3390/en11113120](https://doi.org/10.3390/en11113120)

- [24] SATTARI, P, C GALLO, G CASTLE a K ADAMIAK. *Trichel pulse characteristics—negative corona discharge in air*. Journal of Physics D: Applied Physics. 2011, 44(15). ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/44/15/155502
- [25] ZHU, Yong, Chen CHEN, Jianwei SHI a Wenfeng SHANGGUAN. *A novel simulation method for predicting ozone generation in corona discharge region*. Chemical Engineering Science. 2020, 227, 115910. ISSN 0009-2509. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115910
- [26] BOELTER, Kimberly a Jane DAVIDSON. *Ozone Generation by Indoor, Electrostatic Air Cleaners*. Aerosol Science and Technology. 1997, 27(6), 689-708. ISSN 0278-6826. Dostupné z: doi:10.1080/02786829708965505
- [27] CHRISTENSEN, Paul, Taner YONAR a Khalid ZAKARIA. *The Electrochemical Generation of Ozone: A Review*. Ozone: Science & Engineering. 2013, 35(3), 149-167. ISSN 0191-9512. Dostupné z: doi:10.1080/01919512.2013.761564
- [28] AWAD, Mohamed a Mahmoud SALEH. *Electrochemical generation of ozone at PbO₂-loaded platinum screens*. Journal of Solid State Electrochemistry. 2010, 14(10), 1877-1883. ISSN 1432-8488. Dostupné z: doi:10.1007/s10008-010-1030-z
- [29] RICE, Rip a Aharan NETZER. *Handbook of ozone technology and applications*. Vol. 2. Ozone for drinking water treatment. Butterworth Publishers, Stoneham, MA, 1984.
- [30] RODRÍGUEZ-PEÑA, M., J.A. PÉREZ, J. LLANOS, C. SAEZ, C.E. BARRERA-DÍAZ a M.A. RODRIGO. *Understanding ozone generation in electrochemical cells at mild pHs*. Electrochimica Acta. 2021, 376, 138033. ISSN 0013-4686. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138033
- [31] PETIT, Yannick, Stefano HENIN, Jérôme KASPARIAN a Jean-Pierre WOLF. *Production of ozone and nitrogen oxides by laser filamentation: A parametric study*. Applied Physics Letters. 2010, 97(2). ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3462937
- [32] FENDRYCH, Adam. *Studium kinetiky samovolného rozpadu ozónu ve vodě*. Brno, 2010. Diplomová práce. VUT Brno. Vedoucí práce RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.
- [33] WEI, Linsheng, Dingkun YUAN, Yafang ZHANG, Zhaoji HU, Zhihong TAN, Guopan DONG a Siqi TAO. *An analysis of the effect of inert gases on ozone generation using dielectric barrier discharge in oxygen*. The European Physical Journal D. 2014, 68(1). ISSN 1434-6060. Dostupné z: doi:10.1140/epjd/e2013-40556-8

- [34] WEI, Linsheng, Dingkun YUAN, Yafang ZHANG, Zhaoji HU a Guopan DONG. *The Effect of Inert Gases on Ozone Generation Using Dielectric Barrier Discharge in Dry Air*. Ozone: Science & Engineering. 2013, **35**(6), 448-455. ISSN 0191-9512. Dostupné z: doi:10.1080/01919512.2013.816236
- [35] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Chemická kinetika. Verze 1.0*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008.
- [36] ORSZÁGH, J. *Temperature Effects in Positive Corona Discharge Fed by Oxygen*. 25th–27th November 2007 Bratislava Slovakia. , 44.
- [37] *Výukový materiál pro Praktikum z plazmochemie: Studium generace ozónu*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. Dostupné také z: <https://moodle.vutbr.cz/>
- [38] CHASANA, U, E YULIANTO, A ZAIN, E SASMITA, M RESTIWIJAYA, A KINANDANA, F ARIANTO a M NUR. *Evaluation of Titration Method on Determination of Ozone Concentration produced by Dielectric Barrier Discharge Plasma (DBDP) Technology*. Journal of Physics: Conference Series. 2019, **1153**, 229–239. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1153/1/012086
- [39] VIALON, Joële, Philippe MOUSSAY, Edgar FLORES a Robert WIELGOSZ. *Ozone Cross-Section Measurement by Gas Phase Titration*. Analytical Chemistry. 2016, **88**(21), 10720-10727. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.6b03299
- [40] ERSHOV, Boris a Nadezhda PANICH. *Spectrophotometric determination of ozone in solutions: Molar absorption coefficient in the visible region*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019, **217**, 39-43. ISSN 13861425. Dostupné z: doi:10.1016/j.saa.2019.03.038
- [41] JIMÉNEZ, A., M. NAVAS a G. GALÁN. *Air Analysis: Determination of Ozone by Chemiluminescence*. Applied Spectroscopy Reviews. 1997, **32**(1-2), 141-149. ISSN 0570-4928. Dostupné z: doi:10.1080/05704929508001135
- [42] FELIX, Erika, Juliano FILHO, Gabriel GARCIA a Arnaldo CARDOSO. *A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air*. Microchemical Journal. 2011, **99**(2), 530-534. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-013-1836-2
- [43] GARCIA, Gabriel, Andrew ALLEN a Arnaldo CARDOSO. *A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air*. 2014, **225**(2). ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-013-1836-2

- [44] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Chemická kinetika*. Verze 1.0. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [45] DAVIS, Mark a Robert DAVIS. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. 1. Boston: McGraw-Hill, 2003. McGraw-Hill chemical engineering series. ISBN 00-711-9260-3.
- [46] MISSEN, Ronald, Charles MIMS a Bradley SAVILLE. *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. 1. New York: Wiley-Academy, 1999. ISBN 04-711-6339-2.
- [47] BAXTER, R. a P. HU. *Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred*. The Journal of Chemical Physics. 2002, 116(11), 4379-4381. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1458938
- [48] PRINS, R. *Eley–Rideal, the Other Mechanism*. Topics in Catalysis. 2018, **61**(9-11), 714-721. ISSN 1022-5528. Dostupné z: doi:10.1007/s11244-018-0948-8
- [49] MAZANKOVA, Vera, Ivana MANDUCHOVA, Jana MIERNA, Frantisek KRCMA a David TRUNEC. *Study of O₂ and O₃ surface reactions in ozonizer*. IEEE, 2017, , 1-3. ISBN 978-1-5386-1943-8. Dostupné z: doi:10.1109/ELMECO.2017.8267736
- [50] BATAKLIEV, Todor, Vladimir GEORGIEV, Metody ANACHKOV, Slavcho RAKOVSKY a Gennadi E ZAIKOV. *Ozone decomposition*. Interdiscip Toxicol. 2014, 7(2), 47-59.
- [51] PEEK. *Polyflour: specialist in PTFE* [online]. Nizozemsko, Minervum: Polyflour Plasty bv, 2019 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.polyflour.nl/en/materials/peek/>
- [52] *PTFE (polytetrafluorethylen)*. *Polyflour: specialist in PTFE* [online]. Nizozemsko, Minervum, 2019 [cit. 2019-05-08]. Dostupné z: <https://www.polyflour.nl/en/materials/ptfe/>
- [53] KREJSKOVÁ, Eliška. *Vliv teploty na generaci a rozklad ozónu na pevných površích*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [54] MURPHY, A.B. a R. MORROW. *Glass sphere discharges for ozone production*. IEEE Transactions on Plasma Science. 2002, 30(1), 180-181. ISSN 0093-3813. Dostupné z: doi:10.1109/TPS.2002.1003983
- [55] OZONE GENERATORS: *PURIFYING THE AIR WE BREATHE BY USING CERAMICS*. IPS Ceramics [online]. Newcastle under Lyme, 2020 [cit. 2021-05-14].

Dostupné z: <https://www.ipsceramics.com/ozone-generators-purifying-the-air-we-breathe-by-using-ceramics/>

- [56] LUO, Xuan, Tongming SU, Xinling XIE, Zuzeng QIN a Hongbing JI. *The Adsorption of Ozone on the Solid Catalyst Surface and the Catalytic Reaction Mechanism for Organic Components*. ChemistrySelect. Wiley Online Library, 2020, 5(48), 15092-15116. ISSN 2365-6549.
- [57] STYLIANOU, Stylianos K., Ioannis A. KATSOYIANNIS, Manassis MITRAKAS a Anastasios I. ZOUBOULIS. *Application of a ceramic membrane contacting process for ozone and peroxone treatment of micropollutant contaminated surface water*. Journal of Hazardous Materials. 2018, 358, 129-135. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2018.06.060
- [58] MAZÁNKOVÁ, Věra, David TRUNEC, Anežka KRZYŽANKOVÁ, Jana JURMANOVÁ a František KRČMA. *Study of oxygen and ozone reactions on surfaces previously treated by ozone*. Japanese Journal of Applied Physics. 2020, 59(). ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.7567/1347-4065/ab5bc0
- [59] GUERRA, Vasco. *Analytical Model of Heterogeneous Atomic Recombination on Silicalike Surfaces*. IEEE Transactions on Plasma Science. 2007, 35(5), 1397-1412. ISSN 0093-3813. Dostupné z: doi:10.1109/TPS.2007.902028
- [60] GUERRA, V a J LOUREIRO. *Dynamical Monte Carlo simulation of surface atomic recombination*. Plasma Sources Science and Technology. 2004, 13(1), 85-94. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1109/TPS.2007.902028

7 SEZNAM POUŽÍVANÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

UV	ultrafialové záření
DBD	dielektrický bariérový výboj
H.V.	vysoké napětí
ITS	indigo trisulfonát
I	intenzita prošlého záření
I_0	intenzita dopadajícího záření
ε	absorpční koeficient
λ	vlnová délka
l	dráha paprsku
σ	účinný průřez
x	redukováná tloušťka
k	rychlostní konstanta
k_l	rychlostní konstanta adsorpce
k_{-l}	rychlostní konstanta desorpce
r	rychlost reakce
θ_A, θ_B	zlomky obsazených míst
C_s	počet absorbovatelných míst
C_A	koncentrace složky A
C_B	koncentrace složky B
K_1, K_2	adsorpční konstanty
t_r	reakční doba
t	doba měření spekter
a	směrnice křivky
n	látkové množství
V	objem kyvety
S	obsah kyvety
R	poloměr kyvety

8 PŘÍLOHY

MAZÁNKOVÁ, Věra, David TRUNEC, Anežka KRZYŽANKOVÁ, Jana JURMANOVÁ a František KRČMA. *Study of oxygen and ozone reactions on surfaces previously treated by ozone*. Japanese Journal of Applied Physics. 2020, 59(). ISSN 0021-4922. Dostupné z: doi:10.7567/1347-4065/ab5bc0

REGULAR PAPER

Study of oxygen and ozone reactions on surfaces previously treated by ozone

To cite this article: Vra Mazánková *et al* 2020 *Jpn. J. Appl. Phys.* **59** SHHA02

View the [article online](#) for updates and enhancements.



Study of oxygen and ozone reactions on surfaces previously treated by ozone

Věra Mazánková^{1,2*}, David Trunec³, Anežka Krzyžánková², Jana Jurmanová³, and František Krčma²

¹Department of Mathematics and Physics, Faculty of Military Technology, University of Defence in Brno, Kounicova 65, 662 10 Brno, Czech Republic

²Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

³Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic

*E-mail: vera.mazankova@unob.cz

Received August 12, 2019; revised September 18, 2019; accepted November 26, 2019; published online February 26, 2020

The inner surfaces of three samples (alumina and copper tubes, ozonizer) were treated by ozone. The surface reactions of oxygen and ozone were studied after this treatment. The surface reaction of gaseous molecular oxygen leads to fast ozone creation. The created ozone again reacts with the surface, which leads to its destruction. These reactions can be explained as surface reactions between adsorbed oxygen atoms and molecules or as surface reactions of these adsorbed species with gaseous species. © 2020 The Japan Society of Applied Physics

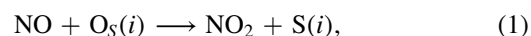
1. Introduction

Ozone is a strong oxidizing agent and it plays an important role in many applications, e.g. in wastewater treatment,^{1–4)} air pollutant abatement,⁵⁾ chemical etching,^{6,7)} biomedical applications,^{8,9)} agriculture^{10–12)} and others.¹³⁾ The ozone is mainly produced in dielectric barrier discharges (DBDs). The ozone generation in these discharges burning at atmospheric pressure has been studied in detail, both experimentally and theoretically.¹⁴⁾ The common models describing the ozone generation in DBDs include the volume reactions only. However, Taguchi et al.¹⁵⁾ recently observed a gradual ozone concentration decrease in DBD burning in pure oxygen (99.999 95%). This ozone concentration decrease was attributed to surface processes. This phenomenon is called “ozone zero phenomenon” and it was also studied by other authors.^{16,17)} The exact mechanisms of this effect, which destroys the ozone, are still not understood.

On the other hand, ozone formation on the surface was also observed. Ozone formation at surface recombination of atomic oxygen with molecular oxygen was reported at temperature of 77 K.¹⁸⁾ Recently, surface production of ozone was proposed to explain the unusual isotopic composition of O₃ produced in pure oxygen discharges¹⁹⁾ and Lopaev et al.²⁰⁾ concluded that surface reactions are important ozone production pathway in pure oxygen DC discharges at intermediate pressure. Marinov et al.²¹⁾ directly observed ozone formation on SiO₂ surfaces in an afterglow of oxygen discharge at low pressure. In this study, the ozone concentration also decreased in latter times which has to be attributed also to surface destruction of ozone. However, this effect was not discussed in this study. Ozone decomposition on manganese oxide catalyst was studied by Li et al.²²⁾ and heterogeneous destruction of ozone was also suggested and studied by Horvath et al.²³⁾ Heterogeneous process of ozone loss was also thoroughly discussed by Mankelevich et al.²⁴⁾

Close to the topic of this paper are the studies of surface oxidation of NO into NO₂. Guaitella et al.²⁵⁾ studied experimentally the surface oxidation of NO into NO₂ by adsorbed O atoms on Pyrex surface which was previously treated by a RF oxygen discharge at low pressure. They concluded that the O atoms produced in oxygen containing plasma are adsorbed at the inner surface of discharge tube and remain available for surface oxidation reactions via the Eley–Rideal mechanism. Guerra et al.²⁶⁾ developed a kinetic

model for this experiment, the reactions of gas phase NO molecules arriving at the surface were described by following mechanism



where O_S(*i*) is the oxygen atom adsorbed at the surface, S(*i*) is the vacant chemisorption site and *i* denotes different types of chemisorption sites. The rates of reaction (1) are proportional to the thermal flux of NO molecules from the gas phase to the surface.

Surface reactions are also important for plasma-assisted catalysis.^{27,28)} Plasma assisted catalysis can offer new ways for production of important chemical compounds—for example for ammonia production²⁹⁾ or for methanol production through CO₂ hydrogenation³⁰⁾ at room temperature and atmospheric pressure in both cases. In spite of the promising results in the field of plasma-assisted catalysis, the underlying mechanisms of surface reactions between plasma and catalyst are not fully understood.²⁷⁾ Hence, more research is needed to better understand these surface reactions.

In our recent studies,^{31,32)} the ozone creation and destruction on electrode surface previously treated in oxygen DBD at atmospheric pressure were studied. In this paper, we show that the treatment of surfaces by ozone only (without any discharge) is sufficient to observe subsequent creation and destruction of ozone by surface reactions.

2. Experimental methods

Experimental setup used for this study is shown in Fig. 1. Extremely high-grade oxygen of 99.9999% purity was led through the molecular sieve and the mass flow controller into the cylindrical ozonizer, which was used for ozone generation. Ozonizer outer electrode was made of stainless steel (SS316L) and it was maintained at earth potential. The inner diameter of the outer electrode was 24 mm. The outer electrode was covered by alumina dielectric, which was 2.85 mm thick. The inner cylinder was a high voltage electrode and it was made of stainless steel (SS316L). The outer diameter of the inner electrode was 17 mm, so the discharge gap was 0.65 mm thick. The length of the ozonizer was 240 mm. The cooling water flowed through outer electrode, the water temperature was controlled to be constant during the experiments. The high voltage power supply operating at frequency 20 kHz and voltage amplitude of 4.5 kV was used to generate DBD in the ozonizer. The ozone

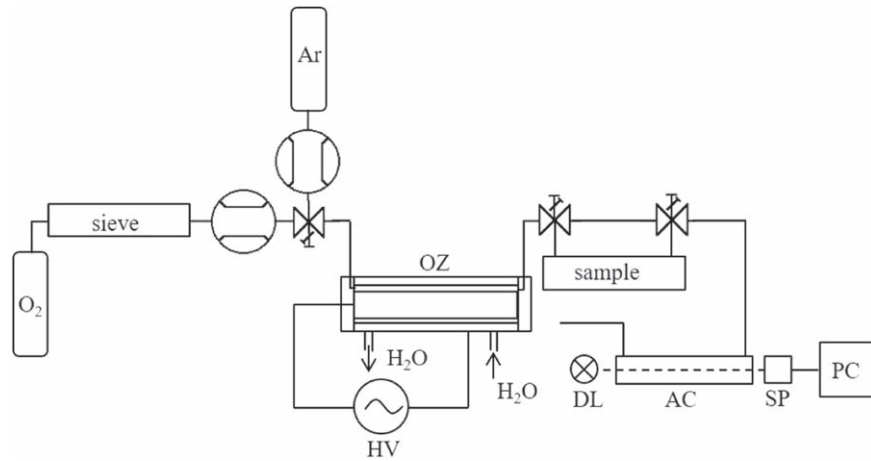


Fig. 1. Experimental setup. HV—high voltage power supply, OZ—ozonizer, DL—deuterium lamp, AC—absorption cell, SP—spectrometer, PC—computer.

concentration generated at these conditions was $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The ozone generated in ozonizer was led in the samples, inside which the surface reactions were studied. Three samples were used—another ozonizer (without discharge) identical with the ozonizer described above, copper tube and aluminum tube. The tubes were 180 mm long with inner diameter of 3.6 mm. The study of surface reactions inside the ozonizer is of practical importance, ozonizers with such design are produced commercially. The input and output of samples could be closed by valves and then the gas flow bypassed the sample. Finally, the gas was led through the quartz absorption cell, where the ozone concentration was measured by absorption spectroscopy with time step of 0.1 s. The total amount of ozone N which passed through absorption cell, was calculated as

$$N = Q \int_0^{t_m} n(t) dt, \quad (2)$$

where Q is the flow rate, t_m is the time of measurement and $n(t)$ is the ozone concentration at time t . For blowing out of ozone from the samples oxygen or argon could be used.

3. Results and discussion

3.1. Experiments with oxygen

The procedure for this set of experiments was as follows: a) the ozone was flowing through the sample with the flow rate of 2 slm for 5 min; b) the ozone flow was switch off and the sample was flowing by pure oxygen for 15 s (after this time all ozone was removed from the inside of the sample and no ozone was detected by absorption measurement); c) pure oxygen was closed inside the sample by valves for given reaction time t_r ; d) after elapsing the reaction time the sample was blown through by pure oxygen with different flow rates and the ozone concentration was measured by absorption spectroscopy. Thereafter the whole procedure was repeated for different reaction time t_r . The time dependences of ozone concentration measured in the absorption cell (item d) in above described procedure are shown in Fig. 2 for aluminum tube. Similar time dependencies of ozone concentrations were observed also for other samples. Note that different beginnings of peaks in Fig. 2 are caused by different starts of absorption measurement only. So the ozone was created by surface processes in these experiments and the maximum of

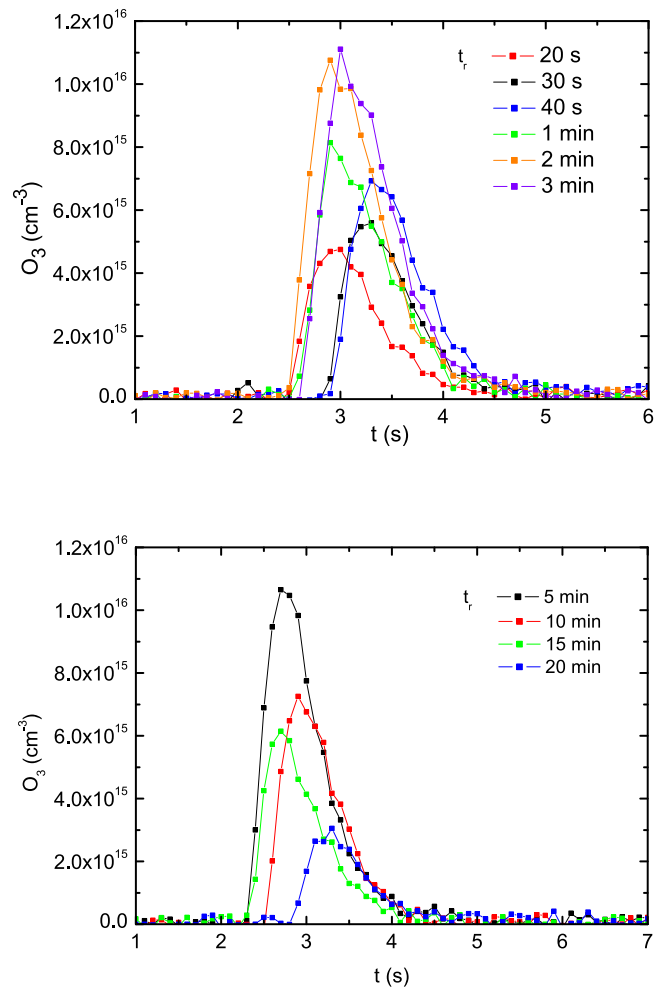


Fig. 2. (Color online) The time dependence of ozone concentration for different reaction times t_r for aluminum tube. Blowing out of ozone with oxygen with flow rate 2 slm. Upper figure—short reaction times, lower figure—long reaction times.

ozone concentration increases with increasing reaction time (up to 5 min). The total amount of ozone created in the experiment was calculated for these time dependences and calculated amounts of ozone for all three samples are shown in Fig. 3. It follows from this figure that ozone is created at short reaction times (up to 5 min) and then at longer reaction times the destruction of ozone prevails. This dependence is

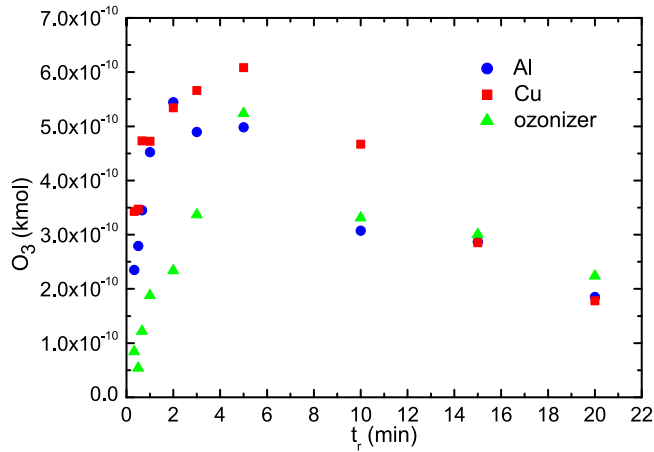
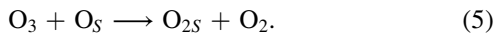
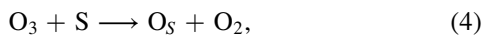


Fig. 3. (Color online) The dependence of ozone amount on reaction time t_r . Blowing out of ozone with oxygen with flow rate 2 slm.

similar to the dependence measured by Marinov et al.²¹⁾ The explanation of these results is as follows. When the surface is brought into contact with ozone, the surface is quickly covered by atomic oxygen species through dissociative adsorption of ozone. Then the Eley–Rideal reaction of a gaseous oxygen molecule with adsorbed atomic oxygen leads to formation of gaseous ozone molecule



However, the ozone molecules again react with vacant surface site or with adsorbed atomic oxygen²²⁾



Finally the O_{2s} species desorb slowly



A kinetic model based on these reactions³²⁾ provides results which are in qualitative agreement with results shown in Fig. 3. There is also clear difference between ozone creation in ozonizer and other materials at reaction times up to 5 min. The amounts of ozone created by surface reactions in ozonizer are lower, which can be attributed to good resistivity of used stainless steel and alumina to ozone.

The measurement for given reaction time was performed once. In order to determine the reproducibility of ozone amount measurement the experiment for reaction time t_r of 3 min was repeated five times. The standard deviation determined from this repeated measurement was 21% of the mean value. So it can be assumed that also all other measurements have the same uncertainty.

Subsequently, the influence of different gases and their flow rates used for blowing out the ozone was studied. Large difference can be seen between oxygen and argon used for blowing out the ozone, see Fig. 4. The maximum of ozone concentration and also the width of ozone peak is larger if the oxygen is used for blowing out. So the presence of gaseous oxygen is substantial for further ozone creation and these experiments confirm that the ozone is created by surface processes via Eley–Rideal mechanism. The comparison of all results is shown in Fig. 5. The amount of ozone increases with decreasing blowing out flow rate. So if the ozone is

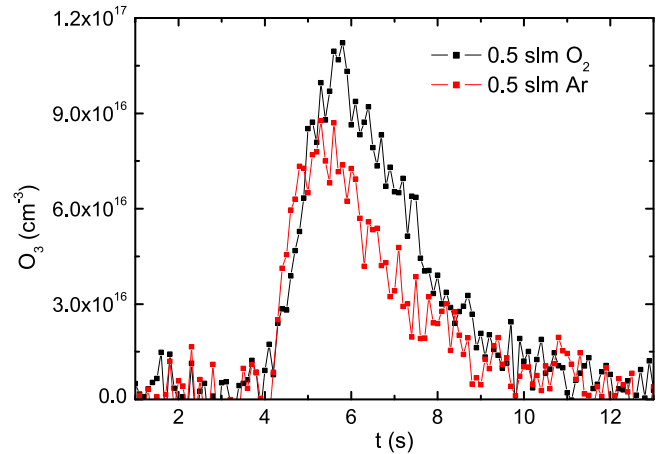


Fig. 4. (Color online) The time dependence of ozone concentration for copper tube. Blowing out of ozone with oxygen or argon with flow rate 0.5 slm. The reaction time t_r was 2 min.

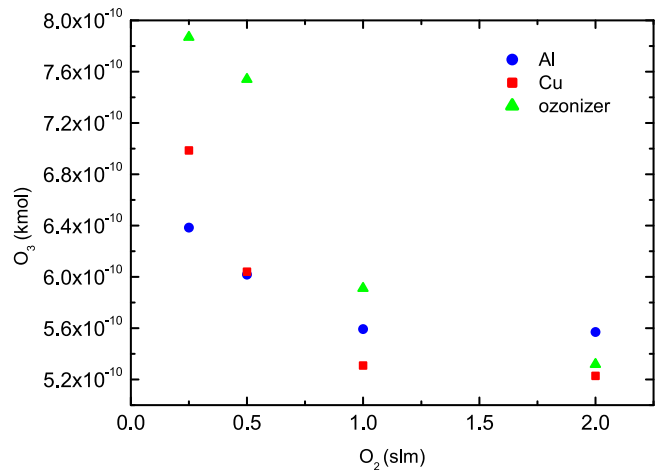
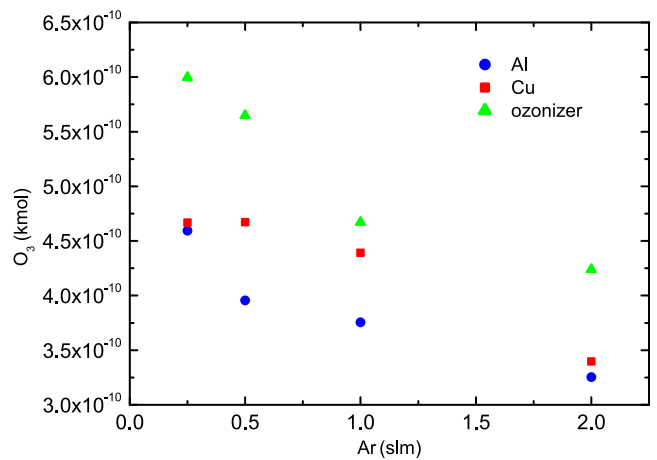


Fig. 5. (Color online) The dependence of ozone amount on gas flow rate for argon and oxygen blowing out. Upper figure—argon blowing out; lower figure—oxygen blowing out. The reaction time t_r was 2 min.

removed from the sample, the molecular oxygen can again react with adsorbed atomic oxygen producing ozone.

3.2. Experiments with argon

The procedure for this set of experiments was as follows: a) the ozone was flowing through the sample with the flow rate of 2 slm for 5 min; b) the ozone flow was switch off and the sample was flowing by pure argon for 15 s (after this time

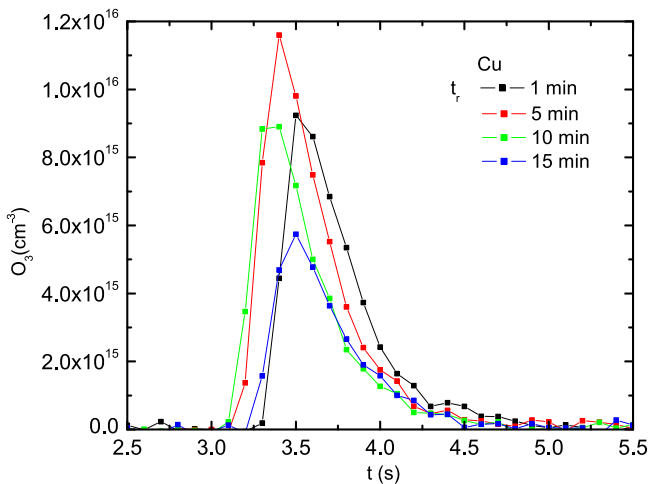


Fig. 6. (Color online) The time dependence of ozone concentration for different reaction times t_r for copper tube. Blowing out of ozone with argon with flow rate 2 slm.

all ozone was removed from the inside of the sample and no ozone was detected by absorption measurement); c) pure argon was closed inside the sample by valves for given reaction time t_r ; d) after elapsing the reaction time the sample was blown through by argon and the ozone concentration was measured by absorption spectroscopy. Thereafter the whole procedure was repeated for different reaction time t_r . So, in this set of experiments, argon instead oxygen was closed inside the samples. The time dependences of ozone concentration measured in the absorption cell (item d) in above described procedure are shown in Fig. 6. Even in these experiments the creation of ozone was observed despite the fact that only traces of oxygen were present in argon used in the experiments. The total amount of ozone created in the experiments is shown in Fig. 7. So, in these experiments the ozone has to be created by surface processes via Langmuir–Hinshelwood mechanism



The total amount of ozone created by this mechanism is approximately half that of the previous experiments with oxygen (cf. Fig. 3). There is also clear difference in ozone amounts created in aluminum and copper tubes. This

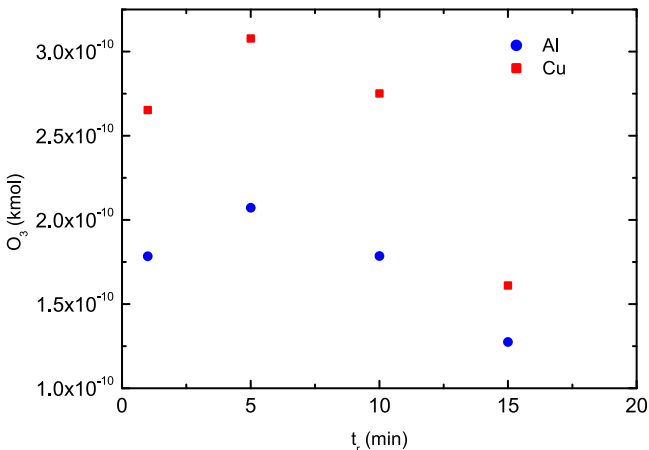


Fig. 7. (Color online) The dependence of ozone amount on reaction time t_r . Blowing out of ozone with argon with flow rate 2 slm.

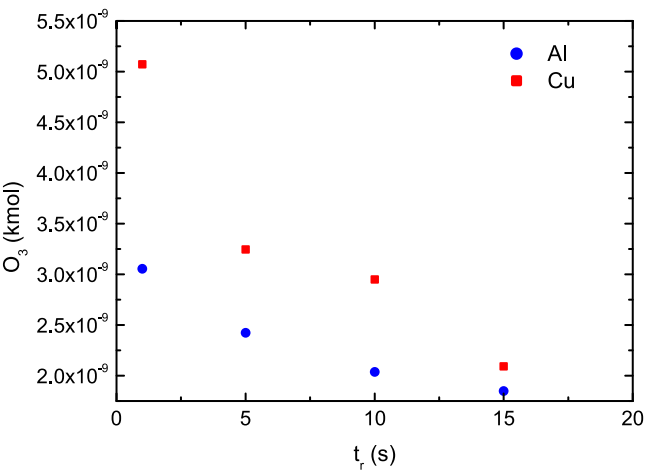


Fig. 8. (Color online) The dependence of ozone amount on reaction time t_r . Blowing out of ozone with oxygen with flow rate 2 slm.

difference can be observed also in previous experiments, however this difference was not so significant in these experiments. So both mechanism of surface reactions are present in previous experiments with oxygen.

3.3. Experiments with ozone

The procedure for this set of experiments was as follows: a) the ozone was flowing through the sample with the flow rate of 2 slm for 5 min; b) ozone was closed inside the sample by valves for given reaction time t_r ; c) after elapsing the reaction time the sample was blown through by oxygen and the ozone concentration was measured by absorption spectroscopy. Thereafter the whole procedure was repeated for different reaction time t_r . The time dependences of ozone concentration measured in the absorption cell (item c) in above described procedure are shown in Fig. 8. Only a decrease of ozone amount (and thus also ozone concentration) with increasing reaction time was observed in these experiments.

3.4. Surface analysis of samples

The aluminum and copper samples (tubes) were cut in half after the experiments and their inner surface was analyzed by SEM and EDX. The SEM images of inner surfaces of aluminum and copper tubes before and after ozone treatment are shown in Figs. 9 and 10. Significant changes of surface morphology can be seen in the case of aluminum tubes. The elemental composition of samples determined by EDX is shown in Table I. The oxygen content increases after the ozone treatment in both cases.

4. Conclusions

In this paper the surface reactions of gaseous oxygen and ozone were studied. Three samples—aluminum tube, copper tube and cylindrical ozonizer with inner stainless steel electrode and outer electrode covered by alumina were

Table I. Elemental composition of sample inner surfaces in atomic percent before and after the ozone treatment.

Sample	Aluminum		Copper	
	Before	After	Before	After
O	57.6%	74.4%	10.6%	17.2%
Al	42.4%	25.6%	—	—
Cu	—	—	89.4%	82.8%

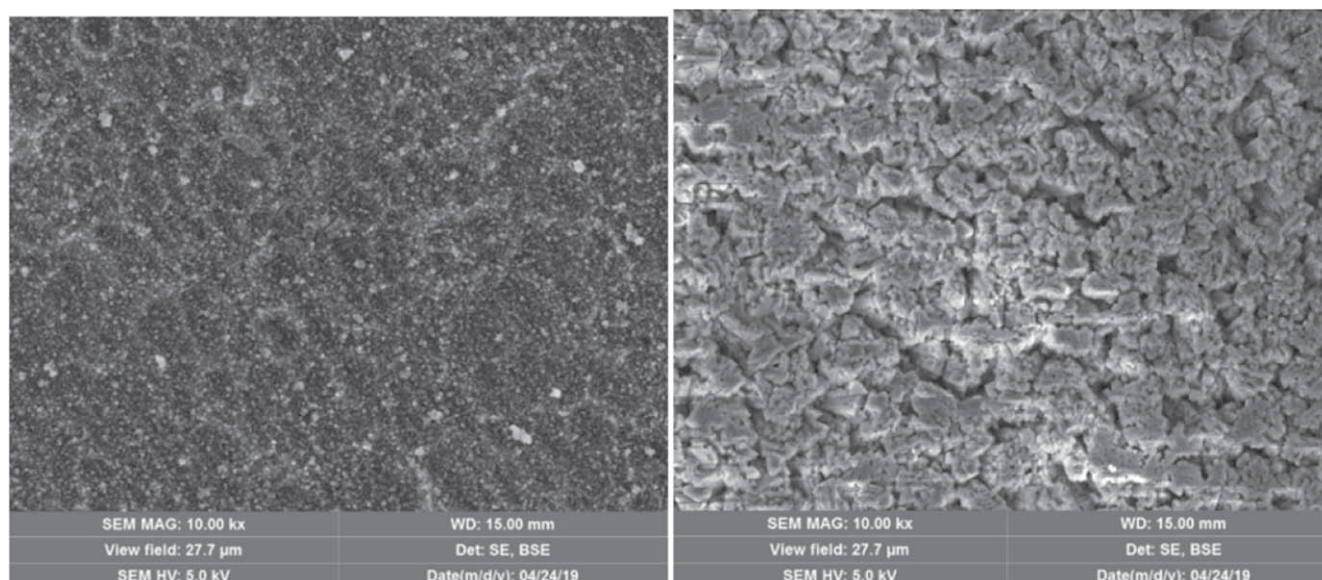


Fig. 9. The SEM images of inner surface before and after ozone treatment—aluminum tube. Left image—before treatment, right image—after treatment.

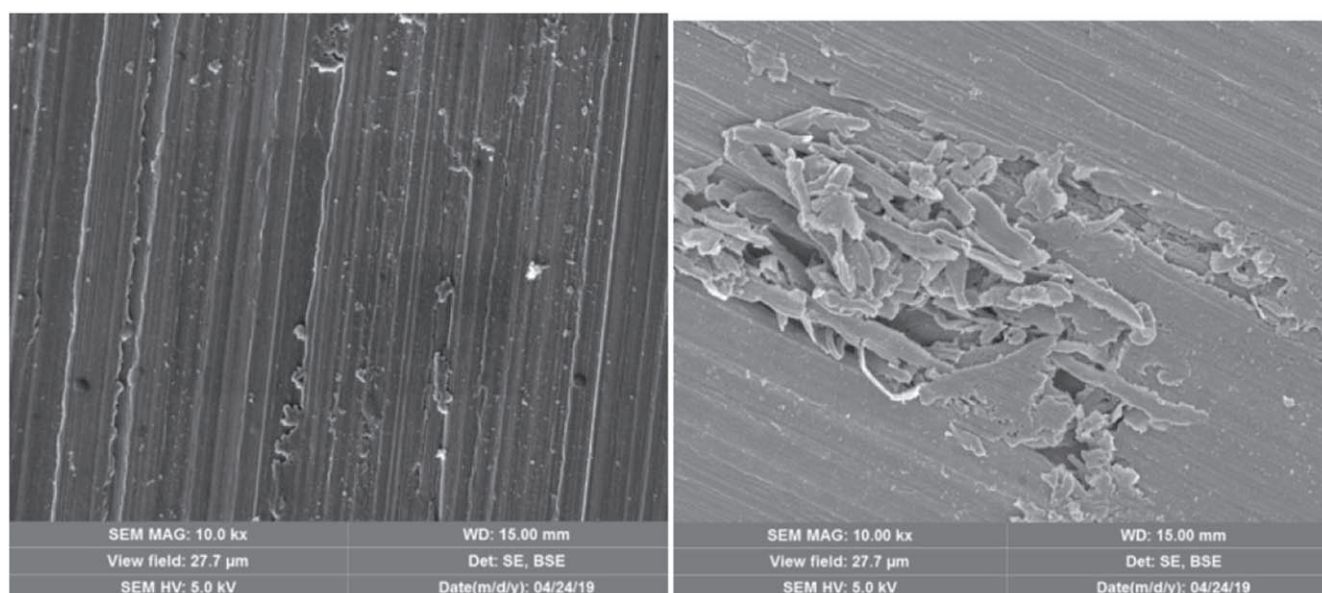
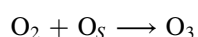


Fig. 10. The SEM images of inner surface before and after ozone treatment—copper tube. Left image—before treatment, right image—after treatment.

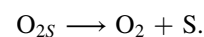
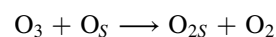
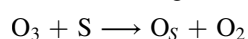
used. The inner surface of samples were treated by ozone for 5 min. After this treatment, the surface is covered by adsorbed atomic and molecular oxygen, which then react with gaseous molecular oxygen and ozone. These surface reactions lead to the fast production of ozone at short reactions times and also to ozone destruction at longer reaction times. Both surface reaction mechanisms (Langmuir–Hinshelwood and Eley–Rideal) are involved in ozone creation. Ozone is created in reactions



and



and it is decomposed via following reactions



A kinetic model for these reactions will be developed in the future.

Acknowledgments

This research has been supported by project LO1411 (NPU I) funded by Ministry of Education, Youth and Sports of Czech Republic and by project TA03010098 funded by Technology Agency of the Czech Republic. V.M. has been supported by institutional support for the research organization development awarded by the Ministry of Defence of the Czech Republic.

ORCID iDs

Věra Mazánková  <https://orcid.org/0000-0002-4339-6020>

- 1) S. Ognier, D. Iya-sou, C. Fourmond, and S. Cavadias, *Plasma Chem. Plasma Process.* **29**, 261 (2009).
- 2) M. Y. Sun, J. Jin-Oh, and L. Heon-Ju, *Plasma Sci. Technol.* **10**, 100 (2008).
- 3) M. J. Pavlovich, H. W. Chang, Y. Sakiyama, D. S. Clark, and D. B. Graves, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 145202 (2013).
- 4) K. Skowron, E. Walecka-Zacharska, K. Grudlewska, A. Bialucha, N. Wiktorczyk, A. Bartkowska, M. Kowalska, S. Kruszewski, and E. Gospodarek-Komkowska, *Microorganisms* **7**, 127 (2019).
- 5) C. Ayrault, J. Barrault, N. Blin-Simi, F. Jorand, S. Pasquiers, A. Rousseau, and J. Tatibouët, *Catal. Today* **89**, 75 (2004).
- 6) S. Collins, I. Hamley, and T. Mykhaylyk, *Polymer* **44**, 2403 (2003).
- 7) T. Ndalama, D. L. Vasquez, D. A. Hirschfeld, and J. K. Sutter, *High Performance Polym.* **15**, 441 (2003).
- 8) U. Cvelbar, M. Mozetič, N. Hauptman, and M. Klanjšek-Gunde, *J. Appl. Phys.* **106**, 103303 (2009).
- 9) U. Tirelli, C. Cirrito, M. Pavanello, C. Piasentin, A. Lleshi, and R. Taibi, *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* **23**, 1786 (2019).
- 10) J. Pawlat, A. Starek, A. Sujak, M. Kwiatkowski, P. Terebun, and M. Budzen, *Plasma Process. Polym.* **15**, e1700064 (2018).
- 11) A. Luo, J. Bai, R. Li, Y. Fang, L. Li, D. Wang, L. Zhang, J. Liang, T. Huang, and L. Kou, *J. Phytopathol.* **167**, 470 (2019).
- 12) I. S. Setiasih, T. Rialita, D. M. Sumanti, I. I. Hanidah, and G. Zulhaida, *Agritech* **38**, 450 (2018).
- 13) N. Schultz-Jensen, Z. Kadar, A. Thomsen, H. Bindslev, and F. Leipold, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **165**, 1010 (2011).
- 14) U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process* **23**, 1 (2003).
- 15) M. Taguchi, Y. Ochiai, R. Kawagoe, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki, and H. Itoh, *HAKONE XII Proc.*, 2009 Vol. 291.
- 16) S. Seyrling, M. Müller, and L. Ramoino, *Eur. Phys. J. D* **71**, 136 (2017).
- 17) S. Seyrling, E. Reisch, and L. Ramoino, *Ozone: Sci. Eng.* **40**, 356 (2018).
- 18) J. Wojtowicz, H. Urbach, and J. Zaslowksy, *J. Phys. Chem.* **67**, 713 (1963).
- 19) C. Janssen and B. Tuzson, *J. Phys. Chem. A* **114**, 9709 (2010).
- 20) D. Lopaev, E. Malykhin, and S. Zyryanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 015202 (2011).
- 21) D. Marinov, O. Guaitella, J. P. Booth, and A. Rousseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 032001 (2013).
- 22) W. Li and S. T. Oyama, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9047 (1986).
- 23) G. Horvath, J. D. Skalny, J. Orszagh, R. Vladoiu, and N. J. Mason, *Plasma Chem. Plasma Process.* **30**, 43 (2009).
- 24) Y. A. Mankelevich, E. N. Voronina, A. Y. Poroykov, T. V. Rakhimova, D. G. Voloshin, and A. A. Chukalovsky, *Plasma Phys. Rep.* **42**, 956 (2016).
- 25) O. Guaitella, M. Hübner, S. Welzel, D. Marinov, J. Röpcke, and A. Rousseau, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 045026 (2010).
- 26) V. Guerra, D. Marinov, O. Guaitella, and A. Rousseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 224012 (2014).
- 27) J. C. Whitehead, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 243001 (2016).
- 28) A. Bogaerts, *Catalysts* **9**, 196 (2019).
- 29) J. Hong, S. Praver, and A. B. Murphy, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 15 (2018).
- 30) L. Wang, Y. Yi, H. Guo, and X. Tu, *ACS Catal.* **8**, 90 (2018).
- 31) D. Trunec, V. Mazankova, J. Mierna, I. Manduchova, and F. Krcma, *HAKONE XV Proc.*, 2016 Vol. 213.
- 32) V. Mazankova, I. Manduchova, J. Mierna, F. Krcma, and D. Trunec, *Int. Conf. on Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection with Seminar Applications of Superconductors (ELMECO & AoS) Proc.*, 2017 Vol. 1.